

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年1月10日 (10.01.2002)

PCT

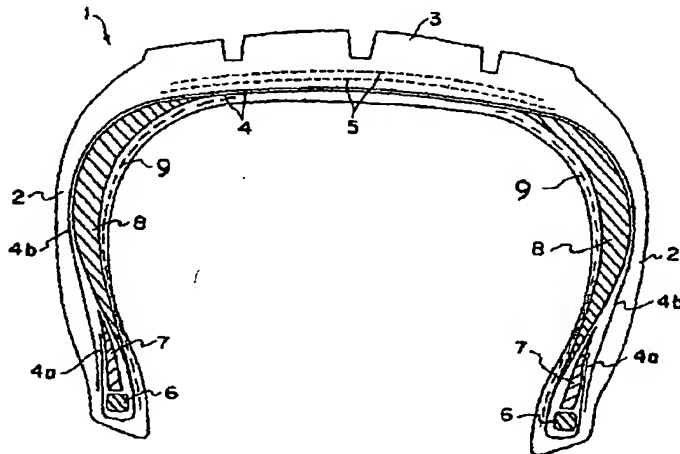
(10) 国際公開番号
WO 02/02356 A1

- (51) 国際特許分類: B60C 17/00, 1/00, C08L 21/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05773
- (22) 国際出願日: 2001年7月3日 (03.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|---------------|-------------------------|----|
| 特願2000-200490 | 2000年7月3日 (03.07.2000) | JP |
| 特願2000-220137 | 2000年7月21日 (21.07.2000) | JP |
| 特願2000-220547 | 2000年7月21日 (21.07.2000) | JP |
| 特願2000-220255 | 2000年7月21日 (21.07.2000) | JP |
| 特願2000-222144 | 2000年7月24日 (24.07.2000) | JP |
| 特願2000-222145 | 2000年7月24日 (24.07.2000) | JP |
| 特願2000-258852 | 2000年8月29日 (29.08.2000) | JP |
| 特願2000-263350 | 2000年8月31日 (31.08.2000) | JP |
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寺谷裕之 (TERATANI, Hiroyuki) [JP/JP]. 元房真一 (MOTOFUSA, Shinichi) [JP/JP]. 近藤 壁 (KONDO, Hajime) [JP/JP]. 西川智久 (NISHIKAWA, Tomohisa) [JP/JP]. 草野行弘 (KUSANO, Yukihiko) [JP/JP]. 随行裕吾 (ZUIGYU, Yugo) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館 4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.

[続葉有]

(54) Title: PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ



(57) Abstract: A pneumatic tire, comprising a pair of right and left bead parts, a carcass layer disposed across the bead parts, a tread part disposed on the tire radial outer side of the carcass layer, a pair of side wall parts disposed on the right and left sides of the tread part, and at least one of a rubber member disposed on the bead part and formed of hard rubber and a rubber member disposed on the side wall parts, wherein at least one of the rubber member disposed on the bead part and the rubber member disposed on the side wall parts is formed of a rubber composition having a minimum dynamic storage modulus of elasticity at temperatures between 200 and 250 ° being 75 % or higher of the dynamic storage modulus of elasticity at a temperature of 50 °.

[続葉有]

WO 02/02356 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明の空気入りタイヤは、左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、動的貯蔵弾性率の200℃から250℃における最小値が50℃での動的貯蔵弾性率の75%以上であるゴム組成物で構成されている。

明 細 書

空気入りタイヤ

技術分野

本発明は、外傷などによるパンクの影響を受けない空気入りタイヤ、特にタイヤ受傷後の走行における耐久性（ランフラット耐久性）および通常走行時の振動乗り心地性（乗り心地性）に優れた安全タイヤに関するものである。

背景技術

一般に、空気入りタイヤは、タイヤ内部に空気を封じ込め、真空基準の絶対圧（以下、単に内圧とする）を200から400kPa程度に保持することによって、タイヤのカーカスおよびベルト等のタイヤ骨格部に張力を発生させ、この張力によって、タイヤへの入力に対してのタイヤの変形並びにその復元を可能としている。すなわち、タイヤの内圧を所定の範囲に保持することによって、タイヤの骨格に一定の張力を発生させて、荷重支持機能を付与するとともに、剛性を高めて、駆動、制動および旋回性能などの、車両の走行に必要な基本性能を付与している。

ところで、この所定の内圧に保持されたタイヤが外傷を受けると、この外傷を介して空気が外部に漏れ出してタイヤ内圧が大気圧まで下がる、いわゆるパンク状態となるため、タイヤ骨格部に発生させていた張力はほとんど失われることになる。このため、タイヤに所定の内圧が付与されることによって得られる荷重支持機能、駆動性能、制動性能および旋回性能も失われる結果、そのタイヤを装着した車両は走行不能に陥るのである。

そこで、従来より、パンク状態においても走行を可能とする安全タ

イヤについて多くの提案がなされている。例えば、自動車用の空気入り安全タイヤとしては、2重壁構造を有するもの、タイヤ内に荷重支持装置を配設したもの、タイヤサイドウォール部を補強したものなど種々のタイプのものが提案されている。これらの提案の内、実際に使用されている技術としては、タイヤのサイドウォール部を中心にショルダー部からビード部にかけての内面に比較的硬質のゴムからなるサイド補強層を設けたタイヤがあり、この種のタイヤは主に扁平率が60%以下タイヤにおいての、いわゆるランフラットタイヤとして適用されている。

従来、このサイド補強層は、ゴム組成物単体、あるいはゴム組成物と繊維などとの複合体により構成されている。しかしながら、特に、タイヤのパンクなどによりタイヤの内部圧力（以下、内圧と称す。）が低下した状態で走行する、いわゆるランフラット走行時には、タイヤの温度が200℃以上になることもある。このような高温下では、上記ゴム組成物において、加硫などによって形成された架橋部や、ゴム成分を構成するポリマー自体が切断されることによりゴム組成物の弾性率が低下し、荷重支持機能が低下するため、タイヤのたわみが増加した結果、発熱がさらに進み、サイド補強層の破壊限界が低下するなどの現象が生じ、その結果、タイヤが比較的早期に故障に至るという問題があった。

このような故障に至る過程をできるだけ遅くする手段の一つとして、配合する材料を変えることにより使用するゴム組成物の弾性率をできるだけ大きくし、あるいはその損失正接（ $\tan \delta$ ）をできるだけ小さく設定して、ゴム組成物自体の発熱を抑制する方法が知られているが、従来の配合面からのアプローチには限界があり、ランフラット走行において、一定以上の耐久距離を確保するには、サイド補強層及び／又はビードフィラーを増量するしかない。

しかし、サイド補強層やビードフィラーを追加する手段は、タイヤ

重量が30%から40%も増加することとなるため、タイヤの縦ばね定数および前後ばね定数が上昇し、転がり抵抗の大幅な悪化と内圧低下前の通常内圧走行時の乗り心地性低下を招く、車両の足廻りに与える負担が大きく、足廻り機構の耐久性を大幅に低下させてしまうなどの不利がある。従って、通常走行時の性能、車両の耐久性、燃費および環境に悪い影響を与えることから、未だ汎用性に乏しい技術である。

一方、タイヤ断面高さの高い、偏平率が60%以上の空気入りタイヤにおいては、比較的高速で長距離を走行するときのサイドウォール部の発熱を避けるために、リムに中子などの内部支持体を配置してパンク時の荷重を支持する構造としたランフラットタイヤが主に適用されている。

しかし、パンク後のランフラット時にタイヤと内部支持体との間で発生する局所的な繰り返し入力にタイヤが耐えることができずに、結果としてパンク後の走行距離は一般的には100から200km程度に限定されていた。加えて、内部支持体をタイヤ内部に配置してからタイヤをリムに組み付ける作業は、煩雑で長時間を要することも問題であった。この点、リムの幅方向一端側と他端側とのリム径に差を設けて、内部支持体を挿入し易くした工夫も提案されているが、十分な効果は得られていない。

なお、内部支持体を具えるランフラットタイヤのパンク後走行距離を延ばすには、骨格材を追加してタイヤ構造をより重厚にすることが有効であるが、骨格材を追加した分、通常使用時の転がり抵抗や乗り心地性が悪化するため、この手法を採用することは現実的ではない。

また、タイヤとこれに組付けるリムとの組立体の内部空洞へ独立気泡を有する発泡体を充填したタイヤが、例えば特開平6-127207号公報、特開平6-183226号公報、特開平7-186610号公報および特開平8-332805号公報などに記載されている。これらに提案されたタイヤは、主に農耕用タイヤ、ラリー用タイヤ、

2 輪車用タイヤおよび自転車タイヤなど特殊な、または小型のタイヤに限定されるものである。従って、乗用車用タイヤやトラックおよびバス用タイヤなど、とりわけ転がり抵抗や乗り心地性を重視するタイヤへの適用は未知であった。そして、いずれの発泡体も、その独立気泡内部は大気圧であるため、通常のタイヤ内部の高圧空気を代替とするには機能的に不十分であった。

さらに、特許第 2 9 8 7 0 7 6 号公報には、発泡体充填材を内周部に挿入したパンクレスタイヤが開示されているが、気泡内気圧が大気圧に極めて近いことによる不利に加え、発泡体がウレタン系であるために、ウレタン基の分子間水素結合に起因するエネルギーロスが大きく、自己発熱性が高い。よって、ウレタン発泡体をタイヤ内に充填した場合、タイヤ転動時の繰り返し変形により、発泡体が発熱し大幅に耐久性が低下する。また、気泡を独立して形成するのが難しい素材を用いているため、気泡が連通しやすく気体を保持することが難しく、特にタイヤ受傷後の走行において、所望のタイヤ内圧を保持できない不利がある。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、通常走行時における転がり抵抗および乗り心地性を犠牲にすることなしに、タイヤ受傷後であっても安定した走行を可能とし、ランフラット耐久性に優れた安全タイヤを提供することを目的とするものである。

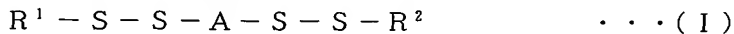
本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意検討したところ、内圧通常走行時の振動乗り心地性能とパンク時のランフラット性能を両立するためには、超高温での弾性率の低下を抑制する機能や、低温での弾性率は低い、超高温での弾性率が著しく増加する機能を持ったゴム部材をサイドウォール部に配置することが有効であることを見出した。

すなわち、本発明の第 1 の観点は、左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、動的貯蔵弾性率の 20°C から 25°C における最小値が 50°C での動的貯蔵弾性率の 75% 以上であるゴム組成物 (r 1) で構成されることを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。

次に、本発明の第 2 の観点は、左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、(1) 共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が 25% 以上である共役ジエン系弾性重合体、或いは (2) 分子中に窒素原子及び珪素原子の少なくとも一種を有する共役ジエン系弾性重合体 (a) を 50 重量%以上含んでなるゴム成分 (A) を配合してなるゴム組成物 (r 2) で構成されることを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。

次に、本発明の第 3 の観点は、左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより

構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、シトラコンイミド化合物、アクリレート類化合物、及び、下記一般式（I）で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物（B）を配合してなるゴム組成物（r 3）により構成されることを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。



（式中Aは炭素数2から10のアルキレン基、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に窒素原子を含む一価の有機基を示す。）

次に、本発明の第4の観点、左右一対のビード部と、該ビード部に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、上記のゴム組成物（r 1）、ゴム組成物（r 2）、又は、ゴム組成物（r 3）により構成され、かつ、サイドウォール部にゴム-不織布複合体を配設することを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。

また本発明の第5の観点、左右一対のビード部と、該ビード部に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなるタイヤの前記サイドウォール部に、50℃での動的貯蔵弾性率が2から20MPaであると共

に、200℃から250℃での動的貯蔵弾性率の最小値が、50℃での動的貯蔵弾性率の75%以上であるゴム組成物により構成されるゴム部材を配置することにより、空気入りタイヤの内圧通常走行時の振動乗り心地性能とランフラット耐久性能とを両立させる方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の乗用車用空気入りタイヤの概略断面図の一例である。

図2は、本発明の乗用車用空気入りタイヤの概略断面図の他の例である。

図3は、本発明の乗用車用空気入りタイヤのサイドウォール部におけるカーカス構造の概略の一例を示す説明図である。

図4は、本発明の乗用車用空気入りタイヤのサイドウォール部におけるカーカス構造の概略の他の例を示す説明図である。

図5は、本発明の乗用車用空気入りタイヤのサイドウォール部におけるカーカス構造の概略の他の例を示す説明図である。

図6は、本発明の実施例で用いたタイヤのサイドウォール部の該略図の一例である。

図7は、本発明の実施例で用いたタイヤのサイドウォール部の該略図の一例である。

図8は、ゴムフィラメント繊維複合体の配設位置の一例の説明図である。

図9は、ゴムフィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説明図である。

図10は、ゴムフィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説明図である。

図11は、ゴムフィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説

明図である。

図 1 2 は、ゴム－フィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説明図である。

図 1 3 は、ゴム－フィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説明図である。

図 1 4 は、ゴム－フィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説明図である。

図 1 5 は、ゴム－フィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説明図である。

図 1 6 は、ゴム－フィラメント繊維複合体の配設位置の他の例の説明図である。

符号の説明

符号 1 は本発明の空気入りタイヤ、2 はサイドウォールゴム、3 は、トレッドゴム、4 はカーカス、4 a は 折り返しカーカスプライ、4 b は ダウンカーカスプライ、5 はベルト、6 はビードコア、7 はビードフィラー、8 はゴム補強層、9 はゴム－フィラメント複合体、1 0 はベルト補強層、1 1 はベルト補強層である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の空気入りタイヤはビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材（以下ビードフィラーということがある）及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材（以下、サイドゴム部材、あるいは、サイド補強層ということがある。）との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方を構成するゴム組成物に、超高温での弾性率低下を抑制する機能を持ったゴム組成物、或いは低温の弾性率が低く超高温での弾性率が著しく増加する機能を持ったゴム組成物を用いることにより、内圧通常走行時の振動乗

り心地性能と内圧低下時のいわゆるランフラット耐久性能とを高いレベルで両立させることができる。

すなわち、本発明の空気入りタイヤにおいて、上記ゴム組成物（ r_1 ）としては、 200°C から 250°C での動的貯蔵弾性率の最小値が、 50°C での動的貯蔵弾性率の 75% 以上であることが必要である。 200°C から 250°C での動的貯蔵弾性率の最小値が、 50°C での動的貯蔵弾性率の 75% 未満であれば、良好な振動乗り心地性能とランフラット耐久性能とを両立して得ることができない。上記ゴム組成物の 200°C から 250°C での動的貯蔵弾性率の最小値は、 50°C の動的貯蔵弾性率に対して 85% 以上、さらに同等（ 100% ）以上であることが好ましく、中でも 200°C から 250°C での動的貯蔵弾性率の最小値が、 50°C での動的貯蔵弾性率より 10% 以上、特に 20% 以上高いことが好ましい。

さらに上記ゴム組成物（ r_1 ）は、前記 50°C での動的貯蔵弾性率が、 2 から 20MPa の範囲にあることが好ましい。

本発明で使用されるゴム組成物（ r_2 ）は、ゴム成分に（ 1 ）共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が 25% 以上である共役ジエン系弾性重合体、或いは（ 2 ）分子中に窒素原子及び珪素原子の少なくとも一種を有する共役ジエン系弾性重合体（ a ）を 40 重量%以上含むことが好ましい。ここで、弾性重合体とは T_g が 20°C 以下の重合体を指すものとする。該共役ジエン系弾性重合体（ a ）は、共役ジエン単独重合体、共役ジエン同士の共重合体又は共役ジエン-芳香族ビニル共重合体であることが好ましく、特に、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエン共重合体、中でもポリブタジエンが好ましい。

ここで、共役ジエン単量体としては、例えば $1,3$ -ブタジエン、 $1,3$ -ペンタジエン、 $1,3$ -ヘキサジエンなどが挙げられ、中でも $1,3$ -ブタジエンが好ましい。また、共役ジエン単量体との共重合に用いられる芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -

メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 2, 6-トリルスチレンなどが挙げられ、中でもスチレンが好ましい。

上記共役ジエン系重合体は種々の方法で製造することができ、重合方式としては、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。好ましい製造方法を挙げれば次のようなものである。

すなわち、共役ジエンを含む単量体を不活性溶媒、好ましくは炭化水素溶媒中で、有機金属などの開始剤、好ましくは有機リチウム化合物開始剤の存在下で重合して得られる。上記炭化水素溶媒としては特に制限はないが、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどが上げられ、好ましい溶媒は、シクロヘキサン及びn-ヘキサンである。これらの炭化水素溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上混合してもよい。

前記開始剤として用いられる有機リチウムとしては、少なくとも1個のリチウム原子が結合されかつ炭素数2から20の炭化水素リチウム化合物が好ましく、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、tert-オクチルリチウム、フェニルリチウムなどであり、好ましいものはn-ブチルリチウムである。これらの有機リチウム開始剤は、単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

本発明において、上記の特定の動的貯蔵弾性率を有するゴム組成物を得るためには、ゴム成分として、(1) 共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上である共役ジエン系弾性重合体、或いは(2) 分子中に窒素原子及び珪素原子の少なくとも一種を有する共役ジエン系重合体を用いることが好ましい。ここでいうビニル結合量とは、重合体中の共役ジエンユニットのうちで、共役関係にある二つの炭素-炭素二重結合の内の一方が重合に関与せず、側鎖に炭素炭素二

重結合が残っているユニットの含有量である。

上記ゴム成分（１）の共役ジエン系弾性重合体（a）においては、共役ジエンユニットのビニル結合量が２５％以上であることが好ましい。共役ジエンユニットのビニル結合量が少なくなると、１５０℃以上の高温下での硫黄架橋切断に伴う弾性率低下が支配的となるために、温度上昇による弾性率低下の抑制効果が低下する傾向にある。ビニル結合量を２５％以上とすることにより、温度上昇による弾性率の低下を十分に抑制することができる。同様の点から、ビニル結合量は３０％以上であることがさらに好ましく、特には３５％以上、もっとも好ましくは４０％以上である。また、重合体の弾性を確保する意味で、ビニル結合量は６５％以下であることが好ましい。

ビニル結合量は、ジテトラヒドロフリルプロパン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタン、エチレングリコールジブチルエーテル、トリエチルアミン、ピリジン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタンなどのエーテル及び／又は第３級アミン化合物を重合系に適当量添加することにより、適宜変えることができる。

この重合反応における温度は、通常－８０から１５０℃、好ましくは－２０から１００℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行なうことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つ十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

さらに、本発明において用いられる前記の共役ジエン系弾性重合体（a）は、分子中にスズ原子、窒素原子、及び／又は珪素原子を含む変性重合体を用いることができる。このような変性重合体は、温度上昇による弾性率の低下を抑制すると共に、スズ原子又は窒素原子を導

入した場合はカーボンブラック配合ゴム組成物において、珪素原子を導入した場合はシリカなどの補強性無機充填剤を配合したゴム組成物において発熱を抑制することもできるので好ましい。

さらに、ゴム成分(A)中の共役ジエンユニットにおけるビニル結含量が25%以上である共役ジエン系弾性重合体(a)の含有量が50重量%以上であり、かつ、分子中にスズ原子、窒素原子及び珪素原子の少なくとも1つを含む重合体の含有量が40%以上であることが好ましく、前記共役ジエン系弾性重合体(a)の40重量%以上が、分子中にスズ原子、窒素原子及び珪素原子の少なくとも1つを含んでいる変性重合体であることが好ましい。

また、前記共役ジエン系弾性重合体(a)は、特に分岐構造を有するものが好ましい。分岐構造は三官能以上の開始剤、三官能以上の変性剤、重合活性基を二つ以上有する単量体などを用いることにより導入することができ、三官能以上の変性剤を用いることが好ましい。

上記の変性重合体は公知の方法により製造される。通常、有機リチウム開始剤によって重合を開始させた後、リチウム活性末端を有する重合体の溶液に各種変性剤を添加することによって得られる(特公平6-89183号公報、特開平11-29659号公報など)。変性剤の投入は、重合終了後であることが好ましい。

例えば、スズ原子は、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、ジオクチルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、塩化トリフェニルスズなどのスズ化合物によって導入できる。

窒素原子は、2,4-トリレンジイソシアナート、ジイソシアナートジフェニルメタンなどのイソシアネート系化合物; 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのアミノベンゾフェノン化合物、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジンなどの尿素

誘導体、その他、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなどの窒素含有化合物によって導入することができる。

珪素原子は、アルコキシシランやアミノアルコキシシランなどの末端変性剤によって導入することができる。

具体的には、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、例えば2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシランなどが挙げられる。

また、アミノ基含有アルコキシシラン化合物としては、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン；3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリエトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリメトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-ジブチルアミノプロピル(トリエトキシ)シランなどのジ置換アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シ

ラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ドデカメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)エチルシラン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリンなどの環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられる。

さらに、イミノ基含有アルコキシシラン化合物としては、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンなどが挙げられる。

また、例えばジエチルアミンのような2級アミノ化合物或いはヘキサメチレンイミンのようなイミン化合物と有機リチウム化合物とから得られるリチウムアミド開始剤を用いて重合させることにより、或いは、該重合により得られたリチウム活性末端を有する重合体の溶液に、さらに前記の変性剤を添加することによっても前記の変性重合体を得ることができる。

この分子鎖中に官能基を導入した変性重合体も、温度上昇による弾性率の低下を抑制すると共に、シリカなどの補強性無機充填剤を配合

したゴム組成物における低発熱性を効果的に改良することもできるので好ましく、特に多官能変性剤を用いることにより得られる分岐構造を有するものが好ましい。また、アルコキシシリル基と共にアミノ基、イミノ基、エポキシ基またはスズ原子を導入した変性重合体は、補強性充填剤として、前記無機充填剤と共にカーボンブラックを用いた場合に特に有効に適用できる。

上記変性した共役ジエン系重合体は前述のビニル結合量が25%以上の共役ジエン系重合体と同様の炭化水素溶媒、開始剤、単量体を用いて、同様の重合条件で重合し、各種変性剤で変性することによって製造することができる。

さらに、アルコキシシリル基を含む単量体の存在下で、有機リチウム開始剤又はリチウムアミド開始剤により共役ジエンを重合させることによって得ることができる。

すなわち、共役ジエンを含む単量体を不活性溶媒、好ましくは炭化水素溶媒中で、有機金属などの開始剤、好ましくは有機リチウム化合物開始剤の存在下で重合して得られる。

また、所望により、ジテトラヒドロフリルプロパン、テトラヒドロフラン、N, N, N', N'-エチレンジアミンなどビニル結合量調整剤やランダムマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の共役ジエン系重合体を得られる。

上記、変性した共役ジエン系重合体を用いる場合は、後述する成分(B)を併用することもできる。

また、上記ゴム成分(r2), (r3)の共役ジエン系重合体において、重量平均分子量(Mw)が20万から90万であることが好ましい。分子量が小さくなると、加硫ゴム組成物の引張り特性、転がり抵抗性が低下する傾向にあり、大きくなると、未加硫時の加工性が低下する傾向がある。Mwを上記の範囲とすることにより、ゴム組成物の物性を良好にすることができる。同様の点から、Mwは30万から80

万が好ましく、特に 30 万から 70 万が好ましい。

さらに、重合体の M_w と数平均分子量の比 (M_w / M_n) で表わされる分子量分布は 1 から 4 であることが好ましい。分子量分布が大きくなると発熱性が低下し、150℃以上の温度領域での弾性率維持は困難となる傾向がある。分子量分布を上記の範囲とすることにより、本発明の効果を十分に発現することができる。同様の点から、分子量分布は 1 から 3 であることが好ましい。

上記の共役ジエン系重合体の中でも、特に共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が 25%以上、重量平均分子量 (M_w) が 20 万から 90 万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量 (M_n) の比で表される分子量分布 (M_w / M_n) が 1 から 4 であると共に、分子中に窒素原子、及び、珪素原子の少なくとも一種を含む共役ジエン系重合体が好ましい。

上記、変性した共役ジエン系重合体を用いる場合の重合体のマイクロ構造については特に限定されず、用途に応じ適宜選択することができる。マイクロ構造としては、高ビニル系の重合体、低ビニル系の重合体、1, 4-トランス系の重合体などを挙げることができる。

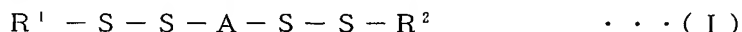
本発明におけるゴム組成物は、ゴム成分中に前述した共役ジエン系重合体を 50 重量%以上含むことが好ましい。前記共役ジエン系重合体を多量に用いることにより、温度上昇によるゴム弾性率の低下をより効果的に抑制することができる。同様の点から、前記重合体は 60 重量%以上、さらに 80 重量%以上含まれることが好ましい。ゴム成分が前記共役ジエン系重合体のみからなってもよい。

本発明で使用するゴム組成物において、前記共役ジエン系重合体と混合され得る他のゴム成分は特に限定されるものではないが、例えば天然ゴム (NR)、ポリイソプレン合成ゴム (IR); シス-1, 4-ポリブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR)、

ブチルゴム（IIR）などが挙げられる。これらのゴムは二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において、上記の特定動的貯蔵弾性率を有するゴム組成物を得るためには、ゴム成分としては、（１）共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が２５％以上、重量平均分子量（ M_w ）が２０万から９０万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量（ M_n ）の比で表される分子量分布（ M_w/M_n ）が１から４である共役ジエン系重合体、或いは（２） M_w が２０万から９０万であると共に、（ M_w/M_n ）が１から４であり、かつ分子中に、窒素原子及び珪素原子の少なくとも一種を有する共役ジエン系重合体が好ましい。

本発明の空気入りタイヤに用いられる前記サイドゴム部材及び／又はビードフィラーゴムのゴム組成物（ r_3 ）としては、ゴム成分（Ａ）に、成分（Ｂ）として、一般式（Ｉ）



（式中Ａは炭素数２から１０のアルキレン基、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に窒素原子を含む一価の有機基を示す。）で表される化合物、シトラコンイミド化合物及びアクリレート類化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物（耐熱向上剤と称することがある）とを配合することが好ましい。これらの耐熱向上剤を用いることにより、特に２００から２５０℃での動的貯蔵弾性率の最小値が、５０℃の動的貯蔵弾性率に対して同等（１００％）以上であるゴム組成物を効率的に得ることができる。

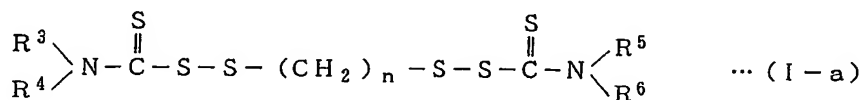
以下、本発明におけるゴム組成物に好適に配合される上記耐熱向上剤の詳細について説明する。

まず、上記一般式（Ｉ）で表される化合物において、Ａは炭素数２から１０のアルキレン基を示し、このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状アルキレン基が好ましい。該炭素数２から１０の直鎖状アルキレン基の例としては、エチレ

ン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基などが挙げられる。これらの中で、特に効果の点から、ヘキサメチレン基が好適である。

一方、 R^1 及び R^2 は、それぞれ窒素原子を含む一価の有機基を示し、好ましくは、芳香環を少なくとも一つ含み、かつ窒素原子を含む一価の有機基であり、特に炭素原子がジチオ基に結合した $=N-C(=S)-$ で表される結合基を含むものが好適である。 R^1 及び R^2 は、たがいに同一でも異なってもよいが、製造の容易さなどの点から、同一であるのが好ましい。

この一般式 (I) で表される化合物としては、例えば一般式 (I-a)



で表される α , ω -ビス (N, N'-ジヒドロカルビルチオカルバモイルジチオ) アルカンを好ましく挙げることができる。

上記一般式 (I-a) において、 R^3 から R^6 は、それぞれアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示すが、 R^3 及び R^4 の少なくとも一方、並びに R^5 及び R^6 の少なくとも一方がアリール基又はアラルキル基であり、 n は 2 から 10 の整数を示す。

ここで、アルキル基としては、炭素数 1 から 20 のものが好ましく、また、直鎖状、枝分かれ状及び環状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキ

シル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

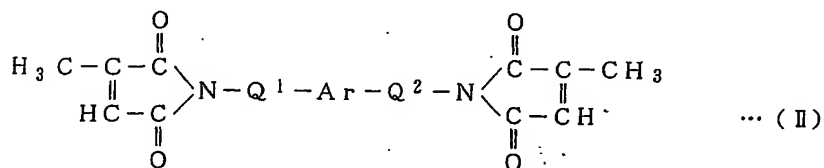
アリール基としては、炭素数 6 から 20 のものが好ましく、また、環上には、低級アルキル基などの適当な置換基を有していてもよい。このようなアリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられる。アラルキル基としては、炭素数 7 から 20 のものが好ましく、また、環上には、低級アルキル基などの適当な置換基を有していてもよい。このようなアラルキル基の例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基、ジメチルフェネチル基、ナフチルメチル基、(メチルナフチル)メチル基、(ジメチルナフチル)メチル基、ナフチルエチル基、(メチルナフチル)エチル基、(ジメチルナフチル)エチル基などが挙げられる。

この R^3 から R^6 としては、全てが上記アリール基又はアラルキル基であるのが好ましく、特に全てがベンジル基であるのが、熱老化防止及び製造の容易さなどの点から好適である。このような化合物の例としては、1, 2-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) エタン; 1, 3-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) プロパン; 1, 4-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ブタン; 1, 5-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ペンタン; 1, 6-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ヘキサン; 1, 7-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ヘプタン; 1, 8-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) オクタン; 1, 9-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ノナン; 1, 10-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) デカンを挙げることができる。これらの中で、効果の点から、特に、1, 6-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ヘキサンが好適である。

この一般式 (I) で表される化合物は、前記ゴム組成物の耐熱性を

向上させる効果を発揮するが、その作用は、高温下において架橋切断と平行してより耐熱安定性の高いモノスルフィド架橋を効率的に生成することに起因するものと考えられる。

次に、前記耐熱向上剤として配合されるシトラコンイミド化合物は、効果の点から、ビスシトラコンイミド類が好ましく、該ビスシトラコンイミド類としては、例えば一般式 (II)



で表される化合物を好ましく挙げることができる。

この一般式 (II) において、Ar はアリーレン基を示し、このアリーレン基としては、環上に置換基を有する若しくは有しない炭素数 6 から 20 のアリーレン基が好ましい。上記置換基としては、加硫に影響を及ぼすことがなく、かつ 170℃ 以上の高温で安定な基であればよく特に制限されず、例えば低級のアルキル基やアルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などを挙げるができる。該アリーレン基としては、フェニレン基及びナフチレン基などが挙げられ、特にフェニレン基が好適である。

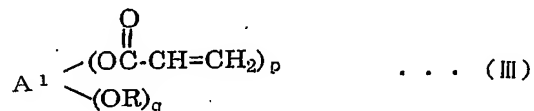
一方、Q¹ 及び Q² は、それぞれ炭素数 1 から 4 のアルキレン基を示し、このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状のいずれであってもよい。このようなアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基が挙げられる。該 Q¹ 及び Q² は、たがいに同一であってもよく、異なってもよいが、製造の容易さなどの点から、同一であるのが好ましい。

上記一般式 (II) で表される化合物の例としては、1, 2-ビス(シトラコンイミドメチル)ベンゼン；1, 3-ビス(シトラコンイミド

メチル)ベンゼン; 1, 4-ビス(シトラコンイミドメチル)ベンゼン; 1, 6-ビス(シトラコンイミドメチル)ベンゼン; 2, 3-ビス(シトラコンイミドメチル)トルエン; 2, 4-ビス(シトラコンイミドメチル)トルエン; 2, 5-ビス(シトラコンイミドメチル)トルエン、2, 6-ビス(シトラコンイミドメチル)トルエン、及びこれらに対応するビス(シトラコンイミドエチル)化合物などを挙げることができる。これらの中で、効果の点から、特に1, 6-ビス(シトラコンイミドメチル)ベンゼンが好適である。

この(B)成分のシトラコンイミド化合物は、ゴム組成物の耐熱性を向上させる効果を発揮するが、その作用は高温での架橋切断時に発生する主鎖内の共役C=Cに反応し、C-C架橋を早期に生成することに起因するものと考えられる。

さらに、(B)成分としてのアクリレート類としては、効果の点から、多価アルコールとアクリル酸との多価エステル、又は多価アルコールとアクリル酸及び他のカルボン酸との多価エステルが好ましく、該多価エステルとしては、例えば一般式(III)



で表される化合物を好ましく挙げることができる。

この一般式(III)において、A¹は(p+q)価の多価アルコールの水酸基を除いた残基を示し、Rは水素原子又はアクリロイル基以外のアシル基を示す。このアシル基としては特に制限はないが、飽和若しくは不飽和の炭素数2から20の脂肪族アシル基を好ましく挙げることができる。pは2から10の整数及びqは0から8の整数を示すが、p+q=2から10である。

この一般式(III)で表される化合物の中で、pが3から6の整数及びqが0から3の整数であり、かつp+q=3から6であるものが、

効果の点で好ましい。

上記一般式 (III) で表されるアクリレート類の形成に用いられる、一般式 (IV)



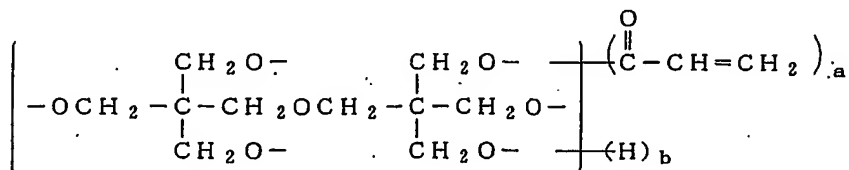
(式中、 A^1 及び p 、 q は前記と同じである。)

で表される多価アルコールとしては、三から六価のアルコールが好ましく、このようなものとしては、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられる。

前記一般式 (III) で表される化合物としては、効果の点から、一分子中にアクリロイル基を 3 から 6 個有するジペンタエリスリトールとアクリル酸との多価エステル及び一分子中にアクリロイル基 3 から 5 個を有するアシル基変性ジペンタエリスリトールアクリレートが好適である。

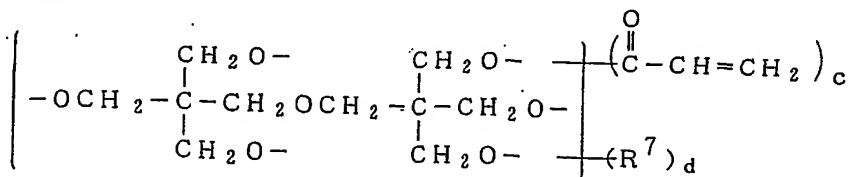
このような化合物は、以下に示すように市販品として入手可能である。

例えば、式



$a = 5$ 、 $b = 1$ の化合物と $a = 6$ 、 $b = 0$ の化合物との混合物)

で表される化合物は、「KAYARAD DPHA」〔商標、日本化薬(株)製〕として、式



(R^7 はアルキノイル (Alkynoyl) 基を示す。)

で表される化合物は、 $c = 5$ 、 $d = 1$ の場合「KAYARAD D-310」〔商標、日本化薬(株)製〕として、 $c = 3$ 、 $d = 3$ の場合「KAYARAD D-330」〔商標、日本化薬(株)製〕として入手することができる。

この(B)成分のアクリレート類は、ゴム組成物の耐熱性を向上させる効果を発揮するが、その作用は高温での架橋切断時に発生する主鎖内の共役 $C = C$ に反応し、 $C - C$ 架橋を効果的に生成することに起因するものと考えられる。

また、(B)成分の配合量は、前記成分のゴム成分(A)の100重量部に対し、好ましくは0.5から20重量部の範囲で選定される。この量が0.5重量部未満では熱老化防止の効果が十分に得られず、所望の耐熱性向上効果が発揮されないおそれがある。一方、20重量部を超えると、その量の割には効果の向上はあまり認められず、むしろ経済的に不利となる上、得られるゴム組成物の他の物性が低下する原因となる。熱老化防止効果、ゴム組成物の他の物性及び経済性などを考慮すると、この(B)成分のより好ましい配合量は、0.7から15重量部、特に好ましくは1.0から10重量部の範囲である。

本発明においては、所望により、上記(B)成分の化合物と共に、他の熱老化防止剤を適宜併用することができる。この他の熱老化防止剤としては、例えば1,6-ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム・二水和物や、一分子中にエステル基を2個以上有する化合物などが挙げられる。

ここで、一分子中にエステル基を2個以上有する化合物としては、特に制限はないが、アクリレート又はメタクリレート、特に、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸との多価エステルが好ましい。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオールな

どのアルキレングリコール及びその多量体、さらには、これらのメチロール置換体、ペンタエリスリトール類、多価アルコールのアルキレンオキシド付加物、アルコール性水酸基を2つ以上有するポリエステル類又オリゴエステル類などが挙げられ、その中でも特に好ましいのは、アルキレングリコールのメチロール置換体及びその多量体である。

一分子中に2個以上のエステル基を有する化合物の具体例としては、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート；1, 5-ペンタンジオールジアクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；1, 6-ヘキサジオールジアクリレート；ジエチレングリコールジアクリレート；トリエチレングリコールジアクリレート；テトラエチレングリコールジアクリレート；ポリエチレングリコールジアクリレート；ポリプロピレングリコールジアクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；ペンタエリスリトールテトラアクリレート；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート；ジペンタエリスリトールペンタアクリレート；オリゴエステルポリアクリレート；ジプロピレングリコールジメタクリレート；トリメチロールエタントリメタクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート；ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート；ジペンタエリスリトールトリメタクリレートなどが挙げられるが、その中でも特に好ましいのは、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート；ジペンタエリスリトールトリメタクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートである。

前記1, 6-ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム・二水和物は、ゴム成分を構成する重合体の分子間の架橋切断を抑制する作用を有する。一方、前記一分子中に2個以上のエステル基を有する化合物の作用については、次のように考えられる。ゴム組成物の温度が170℃以上になると、ゴムの劣化が始まり、架橋点やポリマー鎖の切断が起こり始めるが、一方で、該化合物によるC-C架橋も進むため、弾性

率の低下が抑えられ、その結果、高温下でも発熱が抑制される。

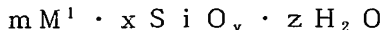
本発明で使用するゴム組成物には、補強性充填剤（成分（C））を用いることができる。補強性充填剤としては特に限定されず、通常ゴム業界で用いられるものを適宜選択して用いることができるが、カーボンブラック、又は、シリカ、及び、下記一般式で表わされる補強性無機充填剤を用いることが好ましい。

カーボンブラックとしては特に限定されず、通常ゴム業界で使用するものから適宜選択することができるが、BET式窒素吸着比表面積が50から400 m²/gであることが好ましく、具体的には補強性と耐発熱性とのバランスの観点から、HAF、GPF、FEFなどが好ましい。

次に、本発明で使用する（B）成分としての補強性無機充填剤は、多孔質であることが好ましく、BET式窒素吸着比表面積が50から400 m²/gであるとさらに好ましい。

シリカとしては特に限定されず、通常ゴム業界で使用するものから適宜選択することができる。たとえば、湿式法シリカ、乾式法シリカなどを上げることができる。シリカの好ましい例示としては、たとえば、日本シリカ工業（株）製、ニプシルAQなどが挙げられる。

その他の補強性無機充填剤としては、下記一般式



（式中、M¹は、Al、Mg、Ti及びCaの中から選ばれる少なくとも一種の金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、mは1から5、xは0から10、yは2から5、zは0から10の整数である。）で表される化合物からなることが好ましく、例えば、アルミナ（Al₂O₃）、水酸化アルミニウム[Al(OH)₃]、水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]、酸化マグネシウムMgO₂、タルク（3MgO・4SiO₂・H₂O）、アタパルジャイト（5MgO・8SiO₂・9H₂O）、チタン白（TiO₂）、チタン黒（TiO_{2n-1}：nは正の整数）、酸化カ

ルシウム (CaO), 水酸化カルシウム [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], 酸化アルミニウムマグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 , $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等), ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 , Mg_2SiO_3 等), ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等), ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等) 及びケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4) 等が挙げられる。なお、水酸化アルミニウムには、アルミナ水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) も含まれる。これらの無機化合物は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

これらの中でも、特に水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、クレー及びゼオライトが好ましく、特に水酸化アルミニウムが好ましい。

また、上記補強性無機充填剤とカーボンブラックとを併用してもよい。

本発明で使用するゴム組成物には、前記の各成分の他に、通常ゴム業界で用いられる硫黄、過酸化化物などの加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤、無機充填材などの各種配合剤を、適宜含有させることができる。また、本発明で使用するゴム組成物は、さらに、各種材質の粒子、繊維、布などとの複合体としてもよい。

本発明の空気入りタイヤは、前述の耐熱性、耐久性に優れたゴム組成物をビードフィラー、及び／又は、サイドウォール部補強層に適用し、常法により製造することができる。

ここで、サイドウォール部に配設されたゴム部材は、カーカス層に隣接するタイヤ内面側に配設されることが好ましい。

本発明において使用するカーカスプライは例えば脂肪族ポリアミド

とゴム組成物から成り、従来の方法で製造することができる。このカーカスプライを適用してグリーンタイヤを成型し、これに加硫成型を施す。

本発明にかかる空気入りタイヤのカーカスの構造に付いては特に制限はなく、プライが一層の所謂 1 P 構造、プライが二層の所謂 2 P 構造、プライが三層の所謂 3 P 構造等が挙げられる。それぞれのプライは、ビード部の周りを巻き上げた折り返しプライでも、ビード部に向かって降りているダウンプライでもよく、折り返しプライのプライ端がベルト下まで延びている所謂エンベロープ構造でもよい。ただし、少なくとも一層は折り返しプライとする。

ゴム-フィラメント繊維複合体は、タイヤのサイドウォール部に配設される。サイドウォール部の少なくとも一部に配置されていればよいが、ビード部下端からベルト下までのサイドウォール部全体に配設されていてもよい。また、カーカスプライの内側に配設されても、外側に配設されてもよく、複数のカーカスプライの間に配設されてもよい。

次に、本発明にかかるタイヤの一例を図を用いて説明する。図 1において、カーカス 4 は、タイヤ 1 のラジアル方向に、実質的に互いに平行に配設された、ナイロン 6 6 製のコードで補強された折り返しプライ 4 a、及び、該折り返しプライ 4 a の外側に配設されたダウンプライ 4 b との二枚のプライから成る 2 P 構造であり、その折り返しプライ 4 a の端は、それぞれ、左右一对のビードコア 6 及びビードフィラー 7 からなるビード部の周りに巻回されて折り返されている。該カーカス 4 のクラウン部のタイヤ半径方向外側には、スチールコードで補強された 2 枚のプライから成るベルト 5 が配設され、さらに、該ベルト 5 のタイヤ半径方向外側に、トレッドゴム 3 が配設されている。また、該トレッドゴム 3 の両サイドのカーカス層上には、サイドウォールゴム 2 が配設されている。サイドウォール部には、折り返しプライ 4 a の内側に、荷重を分担支持する、断面が三日月型をしたゴム補

強層 8 が配設されており、さらに、該ゴム補強層 8 の内側に、ゴムフィラメント繊維複合体 9 が配設されている。ゴム補強層は、表 18 に従う配合で加硫後の硬度が 80° のゴム組成物よりなり、最大厚みが 11 mm である。また、ゴムフィラメント繊維複合体に用いられたゴム組成物も、ゴム補強層に用いられたゴムと同じである。

サイドウォール部 2 を補強するゴム補強層 8 のゴムは有機繊維や無機粒子などとの複合体であってもよく、また、その断面形状はサイド補強の機能を有するものであれば特に限定されない。

本発明の空気入りタイヤにおいては、上記のビードフィラー 7 及びゴム補強層 8 の少なくとも一方が、前述の耐熱性、耐久性に優れたゴム組成物を用いて形成されている。

また、本発明の空気入りタイヤの内部に充填する気体としては、空気その他、窒素などの不活性な気体も用いることができる。

本発明の空気入りタイヤは、通常走行時において、弾性率の増加による乗心地性、騒音レベルの悪化は実質的に起こらない。また、タイヤのパンクなどによる大きな変形により、前記ゴム組成物の温度が 170℃ 以上になっても弾性率の低下が抑えられるため、高温下での発熱が抑制される。

したがって、このゴム組成物をビードコアやサイドウォール部のゴム補強層に用いた本発明の空気入りタイヤは、特にランフラット走行において、耐久性が大幅に向上し、その走行距離を著しく伸ばすことができる。

さらに、サイドウォール部 2 に、ゴムフィラメント繊維複合体を配設することもできる。この配設位置は特に特定されず、用途に応じ適宜選択することができ、たとえば、カーカス層とインナーライナー層の間、カーカス層同士の間、カーカス層とサイド補強層の間、サイド補強層とサイドウォールゴムの間などを挙げることができる。

ゴム不織布複合体の大きさは特に限定されないが、サイド補強層

の最も厚い部分をはさみ、長手方向にそれぞれ15mm程度の大きさがあったほうが良く、サイドウォール部全体にわたってもよい。

不織布の素材は特に限定されず、用途に応じ適宜選択されるが、有機繊維フィラメントによるものが良く、さらに好ましくは、融点、又は軟化点が250℃以上のもの、特に好ましくは芳香族アラミドフィラメントである。

本発明においては、フィラメント繊維とゴム組成物とで構成される、ゴムフィラメント繊維複合体が適用されることが好ましい。ゴムフィラメント繊維複合体を構成するフィラメント繊維の材質は特に限定されず、たとえば、綿繊維、レーヨン繊維、セルロース繊維などの天然高分子繊維、芳香族ポリアミド繊維、脂肪族ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリイミド繊維などの合成高分子繊維、及びカーボン繊維、ガラス繊維、スチールワイヤなどから選択した一種又は複数種の繊維を混合することが出来るが、高温時の寸法安定性の観点から、芳香族ポリアミド繊維、レーヨン繊維、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート繊維、ポリイミド繊維、及びカーボン繊維、ガラス繊維、スチールワイヤが好ましい。芳香族ポリアミド繊維の具体例としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンテレフタルアミド、ポリパラフェニレンイソフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミドなどが挙げられる。

芳香族ポリアミド繊維としては、パラ系アラミド繊維が好ましい。具体的には、コポリパラフェニレン-3, 4-オキシジフェニレンテレフタルアミド、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンテレフタルアミド、ポリパラフェニレンイソフタルアミド、ポリメタフェニレンテレフタルアミドが上げられるが、パラ系アラミド繊維が好ましく、市販品としては、帝人(株)製テクノラ(商標)、(商標)、デュポン社製ケブラー(商標)として入手することができる。

ここで用いられる不織布は、フィラメント繊維間の隙間までゴムが

十分に浸透させるため、不織布のフィラメント繊維の直径または最大径は、 $0.1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ から $35\mu\text{m}$ の範囲である。不織布のフィラメントの直径が小さいと、フィラメント同士の隙間が十分でなく、不織布内部へのゴム浸透性が困難となる傾向があるため、ゴムとの複合体としての機能の発現が不十分となることがある。一方、フィラメント繊維の直径が大きくなると、フィラメント繊維自身の曲げ剛性が過大きくなり、不織布として十分な繊維間の交絡を得ることが困難となる傾向があるため、やはりゴムとの複合体としての機能の発現が不十分と成ることがある。

ゴム－フィラメント繊維複合体に適用する繊維の長さは、 8mm 以上であることが好ましく、 10mm 以上であることがさらに好ましい。繊維の長さが短いと、フィラメント繊維－フィラメント繊維間の絡み合いが十分でなく、補強層としての強度を保持することが困難になる傾向がある。

また、本発明で使用する有機あるいは無機繊維は、いくつかの成分が層になった多層構造や、中空糸や多孔構造など繊維内部に空隙がある構造であっても構わない。また、繊維の断面形状は円形、楕円形、米字形、花卉形など、種々形態を取り得るが、好ましくは、円形又は楕円形など、表面に凹凸が少ない断面である。この表面に凹凸が少ない断面とは、外部からの電界や粒子の照射されたとき、繊維表面の凹凸により、繊維表面に外部から電界や粒子の照射の影がでにくい断面形状を意味する。

本発明で使用するゴム－フィラメント繊維複合体を構成するフィラメント繊維は、タイヤ用繊維コードの簾織りとは異なり、多数本の繊維束を撚り合わせたり、織り合わせたりはしておらず、複数のフィラメント繊維を交絡させた繊維集合体など、隣り合う二つのフィラメントが実質的に束ねられていない繊維集合体を使用できる。このような

繊維集合体の形態としては、ガラスウール、不織布、あるいは、ニット織物やネットなどの編布などの繊維集合体などが挙げられる。

本発明の空気入りタイヤに用いるゴム-フィラメント繊維複合体においては、フィラメント繊維として不織布を用いることが好ましい。不織布の製法としてニードルパンチ法、カーディング法、メルトブロー法及びスパンボンド法などが適合する。これらの製法のうちとりわけ、水流又は針でフィラメントを交絡させるカーディング法及びフィラメントを互いに接合させるスパンボンド法により得られる不織布が好適に用いられる。

不織布の目付 (1 m^2 当たりの重量) は、 10 g から 300 g の範囲にあるのが好ましい。目付が $300\text{ g}/\text{m}^2$ を超えると、ゴムの流動性にもよるが、不織布内部の空隙にゴムが浸透しなくなり、タイヤ部材として考えた場合、ゴム-不織布複合体としての耐剥離性の観点から好ましくない。また、目付が $10\text{ g}/\text{m}^2$ 未満では、不織布自体の均一性を維持することが困難となりムラの多い不織布となり、ゴム-不織布複合体としたときの強度、剛性、破断伸度のバラツキが大きくなるため、加硫後のタイヤの物性が安定せず好ましくない。

$20\text{ g}/\text{cm}^2$ の加圧下で測定した不織布の厚さは、 0.05 mm から 2.0 mm の範囲であることが好ましく、 0.1 mm から 0.5 mm であることが更に好ましい。厚さが 0.05 mm 未満では、不織布としての均一性を維持することが困難となり、さらに、ゴムとの複合体としての強度、剛性が不足する。一方、 2.0 mm を超えると、ゴムとの複合化をしたときにゲージが厚くなり、タイヤ部材としての観点より好ましくない。

ゴムとフィラメント繊維の複合体化は、その未加硫部材の段階にて予めフィラメント繊維に未加硫ゴム組成物を適用して複合化する。具体的にはロール、バンバリーミキサーなど、通常ゴム業界で用いられる混練り機を用いて混練りすることができるが、繊維の分散性の点か

ら、フィラメント繊維は少量ずつ投入することが好ましい。フィラメント繊維として不織布を用いる場合は、プレスまたはヒートロールなどによりシート状未加硫ゴム組成物を上下両表面又は片面から不織布に対して圧着して、不織布内部の空気を未加硫ゴム組成物と十分に置換する。未加硫ゴム組成物の流動性によっては、実質的に加硫反応が開始しない程度の温度条件下で圧着を行うことも必要である。また、他の方法としては、未加硫ゴム組成物を溶媒を用いて液状化させ、不織布に塗布することでタッキネスを付与する方法もある。

ゴムフィラメント繊維複合体中におけるフィラメント繊維の含有率は4から50重量%であることが好ましい。フィラメント繊維の割合が4重量%未満では、均一性が維持できず、補強層としての剛性が発現しにくく好ましくない。また、50重量%を超えると、ゴムフィラメント繊維複合体において繊維連続層の比率が多くなり、ゴムフィラメント繊維複合体の耐久性が低下し、タイヤとしての耐久性が低下する傾向にあり好ましくない。

また、これら複合化に際し、加硫後におけるゴムとの接着性が十分であれば、フィラメント繊維に予め接着処理を施さずとも良く、接着が不十分な時はタイヤ用繊維コードとゴムとの接着力を高めると同様にディッピング・ヒートセット処理や下記に示す表面処理をフィラメント繊維に施すことができる。

本発明においては、上述の不織布を構成するフィラメント表面に硫黄と反応可能な金属または金属化合物を物理的気相成長法(PVD)または化学的気相成長法(CVD)により被膜を形成する。PVDまたはCVDにより被膜を形成することは、無溶剤であるため環境への汚染が少ないという利点がある。また、気相での成膜のため、従来のディップ処理やメッキ処理のように不織布を目詰りさせないという利点もある。

本発明に適用し得るPVD法としては、真空蒸着法、例えば、抵抗

加熱蒸着、電子ビーム加熱蒸着、分子線エビタキシー法、レーザーアブレーション法、スパッタ法、例えば、直流スパッタ、高周波スパッタ、マグネトロンスパッタ、ECRスパッタ、イオンビーム、イオンプレーティング法、例えば、高周波イオンプレーティング、イオン化クラスタービーム成膜法、またはイオンビーム法等が挙げられ、また、CVD法としては、熱CVD法、例えば、常圧CVD、減圧CVD、有機金属CVD、光CVD法、またはプラズマCVD法、例えば、直流プラズマCVD、高周波プラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD若しくはECRプラズマCVD等が挙げられる。これらのうち、スパッタ法が好適に用いられ、特に好適にはマグネトロンスパッタ法である。

スパッタ法が好ましい理由として、第1に基材である不織布表面の温度が低温での成膜が可能であることが挙げられる。第2に、通常は成膜時の動作圧力が $5 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ と比較的高く、不織布からのアウトガスによる影響が少ないことである。第3に、ターゲットからスパッタした粒子は、直進して基材である不織布表面に到達する前にアルゴン(Ar)等の雰囲気ガスにより散乱される可能性が高く、「回り込み」が起きやすいことが挙げられる。即ち、この「回り込み」のため、不織布は極めて複雑な形状をしているにもかかわらず、不織布のターゲットに面していない部分や陰になっている部分にも好適に成膜させることができる。

スパッタ条件、特に、マグネトロンスパッタ条件として、例えば、雰囲気ガスは、不活性ガス、例えば、Ar、He、Ne、Kr、特にArに、必要に応じて反応ガス、例えば、酸化系の場合は O_2 、 H_2O 等、窒化系の場合は N_2 、 NH_3 等、また炭化系の場合は CH_4 等を混ぜてもよい。反応ガスと不活性ガスとの混合比(供給ガスの体積比)は、 $100/0 \sim 0/100$ (不活性ガス/反応ガス)、好ましくは $100/0 \sim 20/80$ である。

また、必要に応じて基材である不織布にバイアス電圧を印加してもよい。その場合、直流、交流いずれのバイアスも可能である。交流の場合、パルス、または高周波（r f）が好ましい。直流の場合、好ましくは $-1\text{ kV} \sim +1\text{ kV}$ の電圧範囲である。

ガス圧は、スパッタできる圧力であればいかなる値でもよいが、好ましくは $1 \times 10^{-2}\text{ Pa} \sim 5 \times 10^2\text{ Pa}$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-2}\text{ Pa} \sim 1 \times 10^1\text{ Pa}$ である。また、電源周波数（ターゲットへ供給）は公知の直流、交流のいずれを用いてもよい。一般に、直流電源、高周波（r f）電源などが用いられるが、パルス電源を用いてもよい。ターゲットと基材の間に誘導性プラズマを発生させてスパッタ中の粒子を活性化する、いわゆるイオン化マグネトロンスパッタ（ionized magnetron sputtering）も可能である。

このような気相成長により形成される被膜の平均膜厚は、好ましくは $5 \times 10^{-10}\text{ m} \sim 1 \times 10^{-5}\text{ m}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-9}\text{ m} \sim 5 \times 10^{-7}\text{ m}$ である。この膜厚が薄すぎると接着性が不十分となり、一方、厚すぎると被膜の内部応力により基材から剥離する傾向がある。かかる被膜は、不織布の繊維表面に硫化反応に必要なだけ形成されていればよく、必ずしも均一形成されている必要はない。成膜中、あるいは成膜後に、大気中にさらした際に空気中の酸素や水蒸気と反応して、被膜中に酸素や水素などの不純物が混入することがある。また、必要に応じて、成膜後にプラズマ処理、イオンインプランテーション、イオン照射、熱処理などを施して、被膜の表面状態、反応性、内部応力等を向上させてもよい。また、成膜前に、必要に応じて不織布表面を十分に清浄化することが望ましい。クリーニング方法としては、溶剤洗浄のほかに、または溶剤洗浄に加えて、放電処理を好適に用いることができる。さらには、いくつかのクリーニング方法を組み合わせて、洗浄効果を上げることもできる。

本発明において使用し得る硫黄と反応可能な金属または金属化合物

には、合金、酸化物、窒化物も含まれ、ゴム加硫時にゴム中の硫黄と硫化反応する材料であればいかなるものでもよい。例えば、C o、C u、Z n、C r、A l、A g、N i、P b、T i、Wやこれらのうち2種類またはそれ以上からなる合金、さらにはこれらの酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、硫酸化合物などの化合物を用いることができる。特に、C o、C o/C r合金、C u/Z n合金、C u/A l合金等の金属、合金、またはこれらの酸化物を好適に用いることができる。より好ましくは、C oまたはC oの酸化物である（特開昭62-87311号、62-246278号、特開平1-290342号公報参照）。ここで、酸化物、窒化物、炭化物等の化合物は、化学量論的な値により得られたものであってもそうでなくてもよい。好ましくは、化学量論的な値に比べ金属元素の比率が大きいものとする。

不織布表面に成膜後、未加硫ゴムを被覆して加熱圧着する際、ゴム加硫時に上述の被膜とゴムとの硫化反応により接着が生ずると考えられる。ここで、加硫と硫化は競合反応であり、両者が好適に行われるためには反応性のマッチングが必要である。スパッタ成膜では、成膜時に、A r等の不活性ガスに加えて、酸素、窒素等の反応ガスを適量加えて適度な硫化反応性を持つ化合物薄膜を形成することが容易である。

本発明のカーカスプライ、ゴムーフィラメント繊維複合体、ゴム補強層に使用されるゴム成分は特に制限されないが、例えば、天然ゴム（N R）、ブタジエンゴム（B R）、スチレン-ブタジエンゴム（S B R）、イソプレングム（I R）を用いることができる。

複合部材に使用するゴム組成物の物性に関し、50%伸長時の引っ張り応力（ M_{50} ）は2から9 MP aであることが好ましい。100%伸長時の引っ張り応力（ M_{100} ）は1から15 MP aであるのが好ましく、さらに好ましくは4 MP aから15 MP aである。また、ゴム-不織布複合体に使用されるゴム組成物は、サイド補強層と同じゴム組成物

を用いることが好ましい。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各種測定は下記の方法に従い求めた。

(1) 重合体のマイクロ構造

共役ジエンユニットにおけるビニル結合（ブタジエン部の1，2-結合）量は、赤外法（モレロ法）によって求めた。

(2) 加硫ゴム組成物の物性〔動的貯蔵弾性率（E'）〕

ゴム組成物を160℃、12分間の条件で加硫して得られた厚さ2 mmのスラブシートから、幅5 mm、長さ40 mmのシートを切り出し、試料とした。この試料について、上島製作所（株）製スペクトロメータを用い、チャック間距離10 mm、初期歪み200マイクロメートル（ミクロン）、動的歪1%、周波数52 Hz、測定開始温度25℃、昇温速度3℃/分、測定終了温度250℃の測定条件で、動的貯蔵弾性率（E'）を測定した。

また、50℃の動的貯蔵弾性率に対する200℃から250℃の領域における動的貯蔵弾性率の最小値の比を指数で表示した。この指数が大きいほど高温化による動的貯蔵弾性率の低下が少ないことを示す。

(3) 引張り応力

フィラメント繊維複合体、ゴム補強層に用いるゴム組成物の引張り応力は、JIS K 6301-1995に準拠して測定した。

(4) タイヤの乗心地性

各試作タイヤを乗用車に装着し、専門のドライバー2名により乗心地性のフィーリングテストを行ない、1から10の評点をつけその平均値を求めた。その値が大きいほど乗心地性は良好である。

(5) タイヤのランフラット耐久性

各試作タイヤを常圧でリム組みし、内圧 200 kPa を封入してから 38℃ の室温中に 24 時間放置後、バルブのコアを抜き内圧を大気圧として、それぞれ特定の荷重をかけ、速度 89 km/h、室温 38℃ の条件でドラム走行テストを行なった。この際の故障発生までの走行距離をランフラット耐久性とし、コントロールを 100 とした指数で表わした。指数が大きいほど、ランフラット耐久性は良好である。ここで、タイヤサイズが 205/60R15 の乗用車用ラジアルタイヤの場合の荷重は 4.58 N (467 kgf)、タイヤサイズが 205/55R16 の場合の荷重は 4.32 N (440 kgf)、タイヤサイズが 215/45R17 の場合の荷重は 4.06 kN (414 kgf)、タイヤサイズが 225/45ZR17 の乗用車用ラジアルタイヤの場合の荷重は 4.6 kN (470 kg)、タイヤサイズが 225/55R17 の乗用車用ラジアルタイヤの場合の荷重は 5.4 kN (550 kg)、サイズ 245/45ZR17 の乗用車用ラジアルタイヤの場合の荷重は 5.14 kN (524 kgf) である。

(6) 転がり抵抗

転がり抵抗は、惰行法にて測定したものであり、タイヤ内圧は 1.7 kg/cm²、荷重は JIS100% 荷重、惰行開始速度 100 km/h の条件で行ない、コントロールを 100 とした指数で表わした。指数が小さいほど、転がり抵抗は小さい。

なお、各表中の略称の意味につき、下記に示す。

1) 分子量

M_w : 重量平均分子量 (×10⁴)

M_w/M_n : 分子量分布

2-1) カーボンブラック用末端変性剤

TTC : 四塩化スズ (SnCl₄)

TBTC : トリブチルスズ (Bu₃SnCl)

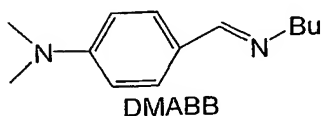
DOTDC : ジオクチルスズジクロリド (Oct₂SnCl₂)

DBTDC : ジブチルスズジクロリド (Bu_2SnCl_2)

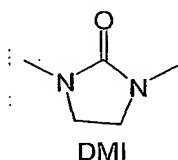
DMABP : 4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

DMABA : 4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン

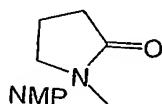
DMABB : 4-ジメチルアミノベンジリデンブチルアミン



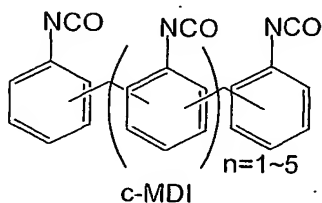
DMI : ジメチルイミダゾリジノン



NMP : N-メチルピロリドン



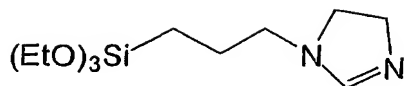
c-MDI : クロードMDI / 日本ポリウレタン製、MR400



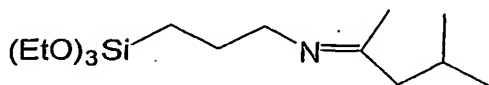
2-2) 無機充填材とカーボンブラックの両用末端変性剤

TEOS : テトラエトキシシラン

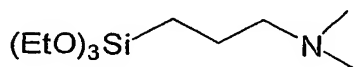
TEOSDI : 1-{3-(トリエトキシシリル)プロピル}-4,5-ジヒドロイミダゾール



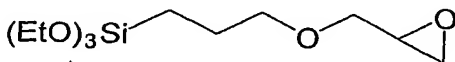
S 3 4 0 : N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン



DEAPTE : ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン



GPEOS : 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン



3) 変性開始剤

LHMI : n-ブチルリチウム (n-BuLi) とヘキサメチレンイミン (HMI) との反応物

4) 配合薬品

(A) 成分

BR01 : [商標、ジェイエスアール (株) 製、シス-1,4-ポリブタジエン、ビニル結合量 2.5%]

Buna VI 47-0 : 商標、Bayer 社製、ブタジエンゴム、ビニル結合量 47%

Buna VI 70-0 HM : 商標、Bayer 社製、ブタジエンゴム、ビニル結合量 70%

Buna VI 80-0 HM : 商標、Bayer 社製、ブタジ

エンゴム、ビニル結合量 80 %

(B) 成分：耐熱向上剤

一般式 (I) の化合物 A : 1, 6-ビス (N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ヘキサン (VULCUREN TRIAL PRODUCT KA9188 BAYER社製)

一般式 (I) の化合物 B : 1, 6-ビス (N, N'-ジメチルチオカルバモイルジチオ) ヘキサン (試作合成品)

一般式 (I) の化合物 C : 1, 6-ビス (N, N'-ジエチルチオカルバモイルジチオ) ヘキサン (試作合成品)

一般式 (I) の化合物 D : 1, 6-ビス (N, N'-ジ (2-エチルヘキシル) チオカルバモイルジチオ) ヘキサン (試作合成品)

一般式 (I) の化合物 E : 1, 6-ビス (ベンゾチアゾリルジチオ) ヘキサン (試作合成品)

シトラコンイミド化合物 A : PERKALINK 900 (商標、FLEXSYS社製)

シトラコンイミド化合物 B : N, N'-m-フェニレン-ビスシトラコンイミド (試作合成品)

アクリレート類 A : KAYARAD D-310 (商標、日本化薬(株)製)

アクリレート類 B : KAYARAD DPHA (商標、日本化薬(株)製)

アクリレート類 C : KAYARAD D-330 (商標、日本化薬(株)製)

(C) その他の配合剤

1) カーボンブラック

NPG : 旭カーボン (株) 製 GPF #旭NPG、商標

#55 : 旭カーボン (株) 製 FEF 旭#55、商標

#60 : 旭カーボン (株) 製 FEF 旭#60、商標

2) 軟化剤:「ダイアナプロセスオイル NP-24」〔商標、出光興産(株)製〕

3) 亜鉛華:3号〔商標、三井金属鉱業(株)製〕

4) ステアリン酸:「LUNAC RCビーズ」〔商標、花王(株)製〕

5) 老化防止剤:ノクラック6C 商標、大内新興化学工業(株)製、
N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン

6) 加硫促進剤:ノクセラーNS 商標、大内新興化学工業(株)製、
N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

7) 硫黄:MUCRON-OT 商標、四国化成(株)製

8) シリカ:ニプシルAQ 商標、日本シリカ工業(株)製

9) シランカップリング剤:Si69 商標、デグサAG製

以下に、ゴム成分としての各重合体の製造方法[I]-[III]について説明する。

[I] ビニル結合量が25%以上の共役ジエン系重合体及びその変性共役ジエン系重合体(カーボンブラック配合ゴム組成物用)

製造例1から18(BR系重合体A、B、IからX:バッチ重合)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体500g、
0.225mmolのジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)を注入し、
4.5mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この重合系に、末端変性剤としてSnCl₄(TTC、1Mシクロヘキサン溶液)を0.11ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行なった。この後重合系に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

ル (BHT) のイソプロパノール 5 % 溶液 0.5 ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体 A を得た。

また、重合体 A の製造法において、表 1 により BuLi と DTHFP の量及び末端変性剤の種類と量を変えこと以外は、上記と同様にして重合体 B、I から X を得た。

さらに、上記製造例 1 の製造法において、末端変性剤としての TTC を用いなかったこと以外は、製造例 1 と同様にして重合体 Y を得た。

得られた重合体 A、B、I から Y についてマイクロ構造 (ビニル結合量)、分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) を測定した。その結果を表 1 に示す。

製造例 19-21 (BR系重合体 Y、Z、AA: バッチ重合、変性開始剤使用)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき 8 リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン 3 kg、ブタジエン単量体 500 g、1.6 mmol のジテトラヒドロフリルプロパン (DTHFP) を注入し、4 mmol の n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、これに 0.8 mmol のヘキサメチレンイミン (HMI) をすばやく加え、40℃ の開始温度で 1 時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が 75℃ を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ 100% であった。

この重合系に、末端変性剤として SnCl_4 (TTC、1 M シクロヘキサン溶液) を 0.81 ミリリットル加えた後、30 分間変性反応を行なった。この後重合系に BHT のイソプロパノール 5 % 溶液 0.5 ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体 Z を得た。

また、重合体 Z の製造法において、BuLi の量と末端変性剤の種類を表 1 に示すものに代えた以外は、重合体 AA の製造法と同様にし

て重合体 Y を得た。

得られた変性ポリブタジエン重合体 Z、A A についてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を測定した。その結果を表 1 に示す。

表 1-1

製造例										
B R 系バッチ重合										
n-BuLi 量 (mmol)	A	B	1	3	4	5	6	7	8	9
D T H F P の量 (mmol)	4.5	3	4	4	4	4	4	5	4	4
末端変性剤種	TTC	TTC	TTC	TTC	TTC	TTC	TTC	TTC	TTC	TTC
末端変性剤量 (mmol)	0.11	0.11	0.8	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
変性開始剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分子量	Mw (万)	20.0	40.0	65.0	23.0	38.0	37.0	29.0	23.0	23.0
	Mw/Mn	1.1	1.2	1.8	1.1	1.3	1.3	1.3	1.1	1.1
シロ構造	ビニル結合量%	25	25	50	50	51	49	48	52	52

表 1-2

製造例										
B R 系バッチ重合										
n-BuLi 量 (mmol)	0	R	S	13	14	15	16	17	18	19
D T H F P の量 (mmol)	4	4	5.5	5.5	5.5	4	4	4	4	4
末端変性剤種	DMI	NMP	S340	c-MDI	TTC/DMI	TTC/DMI	TTC/TBTC	TTC	TTC	TTC
末端変性剤量 (mmol)	3.2	3.2	4.1	3	0.4/1.6	0.4/1.6	0.4/1.6	0.8	0.8	0.8
変性開始剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分子量	Mw (万)	25.0	25.0	28.0	36.0	42.0	38.0	63.0	64.0	23.5
	Mw/Mn	1.1	1.1	1.3	1.4	1.3	1.2	1.7	1.8	1.1
シロ構造	ビニル結合量%	51	49	52	51	50	48	41	30	52

製造例 22 から 27 (BR 系重合体 C から H : 連続重合)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき 8 リットルの耐圧反応装置に、連続的に乾燥されたブタジエンの 15 モル% シクロヘキサン溶液を毎分 200 g の速度で導入した。また同じポートより、シクロヘキサン溶液 (1 mol / リットル) としてのジテトラヒドロフルリプロパン (DTHFP) を 0.03 mmol / min と、*n*-ヘキサン溶液 (4.5 mmol / リットル) としての *n*-ブチルリチウム (BuLi) を 0.3 mmol / min の速度で連続的に導入した。重合系は、常に 80 °C に保ち、連続的にリアクター上部より生成したポリマーを取り出し、BHT のイソプロパノール 1 % 溶液中に投入して重合体を得た。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ 100 % であった。さらに得られた重合体の固形物を乾燥し、ゴム状重合体 C を得た。

また、重合体 C の製造法において、BuLi 及び DTHFP の導入速度 (mmol / min) を表 2 に示すものに代えた以外は、上記と同様にして重合体 D から H を得た。

得られたポリブタジエン重合体 C から H についてマイクロ構造 (ビニル結合量)、分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw / Mn) を測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2

製造例		22	23	24	25	26	27
BR 系連続重合		C	D	E	F	G	H
<i>n</i> -BuLi 量 (mmol/min)		0.3	0.15	0.2	0.2	0.2	0.2
DTHFP の量 (mmol/min)		0.03	0.02	0.03	0.04	0.06	0.15
分子量	Mw (万)	35.0	78.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	Mw/Mn	3.8	3.7	2.1	1.9	2.1	2.1
マイクロ構造	ビニル結合量 %	25	25	30	35	40	50

製造例 28 から 31 (SBR系重合体BAからBD)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体475g、スチレン25g、2.5mmolのジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)を注入した。これに5.5mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この重合系にさらにc-MDI(1Mシクロヘキサン溶液)を5ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行なった。この後重合系に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体BAを得た。

また、上記重合体BAの製造法において、ブタジエン及びスチレンの量を表3に示すものに代えたこと以外は、上記と同様にして重合体BBを得た。

さらに、上記重合体BA、BBの製造法において、n-BuLiの量を変え、かつ末端変性剤としてのc-MDIを加えなかったこと以外は、上記と同様にして重合体BC、BDを得た。

このようにして得られた末端変性又は未変性のスチレン-ブタジエン重合体BAからBDについてマイクロ構造(ビニ結合量)、分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を測定した。その結果を表3に示す。

製造例 32、33 (SBR系重合体BE、BF)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体475g、

スチレン 25 g、0.2 mmol のジテトラヒドロフリルプロパン (DTHFP) 及びカリウムターシャリアミレートのシクロヘキサン溶液 0.2 mmol を注入した。これに 4.5 mmol の *n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この重合系に、イソプロパノールを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体の固形物を乾燥して重合体BEを得た。

また、上記重合体BEの製造法において、ブタジエン及びスチレンの量を表3に示すものに代えたこと以外は、上記と同様にして重合体BFを得た。

得られた重合体BE、BFについてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)を測定した。その結果を表3に示す。

表3

製造例	28	29	30	31	32	33
SBR系バッチ重合	BA	BB	BC	BD	BE	BF
スチレン量(g)	25	100	25	100	25	100
ブタジエン量(g)	475	400	475	400	475	400
<i>n</i> -BuLi量(mmol)	5.5	5.5	4.5	4.5	4.5	4.5
DTHFPの量(mmol)	2.5	2.5	2.5	2.5	0.2	0.2
末端変性剤種	c-MDI	c-MDI	-	-	-	-
末端変性剤量(mmol)	5	5	-	-	-	-
分子量	M _w (万)	37.0	37.0	24.0	34.0	23.0
	M _w /M _n	1.3	1.3	1.0	1.0	1.1
ミクロ構造	ビニル結合量%	54	54	55	53	18

[11] ビニル結合量が25%以上の共役ジエン系重合体及びその変性共役ジエン系重合体(補強性無機充填剤とカーボンブラック併用ゴム組成物用)

製造例 3 4 から 3 6 (重合体 A B から A D)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体500g、0.05mmolのジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)を注入し、4mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この後重合系に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体A Bを得た。

また、重合体A Bの製法において、DTHFPの量を表1に示すものに代えた以外は、上記と同様にして重合体A C及びA Dを得た。

得られた重合体AからCについてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を測定した。その結果を表4に示す。

製造例 3 7 から 4 1 (重合体 A E から A I)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体500g、1.6mmolのジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)を注入し、5mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。

重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この重合系に、変性剤としてテトラエトキシシラン (TEOS、1 Mシクロヘキサン溶液) を4.3ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行なった。この後重合系に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体AEを得た。

また、*n*-BuLiの量と変性剤の種類及び量を表1に示すものに代えた以外は、上記と同様にして重合体AFからAIを得た。

得られた重合体AEからAIについてマイクロ構造 (ビニル結合量)、分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を測定した。その結果を表4に示す。

製造例4.2 (重合体AJ)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体500g、1.6mmolのジテトラヒドロフリルプロパン (DTHFP) を注入し、5mmolの*n*-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、4.5mmolのヘキサメチレンイミン (HMI) をすばやく加え、40℃の開始温度で1時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この重合系に、さらに1- {3- (トリエトキシシリル) プロピル} -4,5-ジヒドロイミダゾール (TEOSDI、1 Mシクロヘキサン溶液) を4.5mmol加えた後、30分間変性反応を行なった。この後重合系に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止

させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体A Jを得た。

得られた重合体A Jについてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)を測定した。その結果を表4に示す。

表 4

製造例	34	35	36	37	38	39	40	41	42
重合体	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ
n-BuLi量 (mmol)	4	4	4	5	5	5.5	5	5	5
DTHFPの量 (mmol)	0.05	0.4	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
末端変性剤種	-	-	-	TEOS	TEOSDI	S340	DEAPTE	GPEOS	TEOSDI
末端変性剤量 (mmol)	-	-	-	-	4.3	4.8	4.5	5.1	4.5
変性開始剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分子量	23.0	22.0	24.0	29.0	31.0	28.0	26.0	29.0	32.0
M_w/M_n	1.1	1.1	1.1	1.4	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3
マイクロ構造	15	38	50	51	49	48	48	50	51
ビニル結合量%									

〔III〕ビニル結合量の少ない共役ジエン系重合体及びその変性重合体
製造例 4 3 (重合体 a)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき 8 リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン 3 k g、ブタジエン単量体 5 0 0 g、0. 2 m m o l のジテトラヒドロフリルプロパン (D T H F P) を注入し、4 m m o l の *n*-ブチルリチウム (*n*-B u L i) を加えた後、4 0 °C の開始温度で 1 時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が 7 5 °C を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ 1 0 0 % であった。

この重合系に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (B H T) のイソプロパノール 5 % 溶液 0. 5 ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体 a を得た。

得られた重合体 a についてマイクロ構造 (ビニル結合量)、分子量 (M w) 及び分子量分布 (M w / M n) を測定した。その結果を表 5 に示す。

製造例 4 4 (重合体 b)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき 8 リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン 3 k g、ブタジエン単量体 5 0 0 g、0. 2 m m o l のジテトラヒドロフリルプロパン (D T H F P) を注入し、4 m m o l の *n*-ブチルリチウム (*n*-B u L i) を加えた後、4 0 °C の開始温度で 1 時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が 7 5 °C を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ 1 0 0 % であった。

この重合系に、末端変性剤として S n C l₄ (1 M シクロヘキサン溶液) を 0. 8 ミリリットル加えた後、3 0 分間変性反応を行なった。この後重合系に 2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (B H T)

のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体bを得た。

得られた重合体bについてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)を測定した。その結果を表5に示す。

製造例45から49(重合体cからg)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体500g、1.6mmolのジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)を注入し、4mmolのn-ブチルリチウム(n-BuLi)を加えた後、これに4mmolのヘキサメチレンイミン(HMI)をすばやく加え、40℃の開始温度で1時間重合を行なった。重合は、昇温条件下で行ない最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この重合系に、末端変性剤として $SnCl_4$ (1Mシクロヘキサン溶液)を0.8ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行なった。この後重合系にBHTのイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体cを得た。

また、n-BuLiとHMIの量及び末端変性剤の種類と量を表1に示すものに代えた以外は、重合体cの製法と同様にして重合体dからgを得た。

得られた変性ポリブタジエン重合体cからgについてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)を測定した。その結果を表5に示す。

表 5-1

製造例	43	44	45	46	47	48	49
重合体	a	b	c	d	e	f	g
n-BuLi量 (mmol)	4	4	4	6	5	4	4
HMI量 (mmol)	0	0	4	4.5	5	4	4
末端変性剤種	-	TTC	TTC	c-HDI	DEABP	NMP	DMI
末端変性剤量 (mmol)	-	0.8	0.8	1	4.5	3.5	3.5
分子量	23.0	65.0	65.0	38.0	26.0	24.0	23.0
Mw (万)	1.1	1.8	1.8	1.4	1.4	1.1	1.2
Mw/Mn	12	13	11	12	13	12	10
シロ構造	ビニル結合量%						

表 5-2

製造例	50	51	52	53	54	55
重合体	h	i	j	k	l	m
n-BuLi量 (mmol)	5	5	5.5	5	5	5
HMI量 (mmol)	-	-	-	-	-	0.45
末端変性剤種	TEOS	TEOSDI	S340	DMAPIE	GPEOS	TEOSDI
末端変性剤量 (mmol)	4.3	4.5	4.8	4.5	5.1	4.5
分子量	28.0	31.0	29.0	27.0	31.0	31.0
Mw (万)	1.4	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3
Mw/Mn	16	12	15	14	14	12
シロ構造	ビニル結合量%					

製造例 50～54（重合体 h～l）

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき 8 リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン 3 kg、ブタジエン単量体 500 g、0.2 mmol のジテトラヒドロフリルプロパン（DTHFP）を注入し、5 mmol の *n*-ブチルリチウム（BuLi）を加えた後、40℃の開始温度で 1 時間重合を行った。重合は、昇温条件下で行い最終温度が 75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ 100%であった。

この重合系に、末端変性剤としてテトラエトキシシラン（TEOS，1 Mシクロヘキサン溶液）を 4.3 ミリリットル加えた後、30 分間変性反応を行った。この後重合系に BHT のイソプロパノール 5% 溶液 0.5 ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体 B を得た。

また、上記重合体 B の製法において、BuLi 量と末端変性剤の種類と量を第 1 表に示すものに代えたこと以外は、上記と同様にして重合体 h～l を得た。

上記により得られた変性ポリブタジエン重合体 h～l についてマイクロ構造（ビニル結含量）、分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/Mn）を測定した。その結果を表 5 に示す。

製造例 55（重合体 m）

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき 8 リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン 3 kg、ブタジエン単量体 500 g、0.2 mmol のジテトラヒドロフリルプロパン（DTHFP）を注入し、5 mmol の *n*-ブチルリチウム（BuLi）を加えた後、これに 0.45 mmol のヘキサメチレンイミン（HMI）をすばやく加え、40℃の開始温度で 1 時間重合を行った。重合は、昇温条件下で行い最終温度が 75℃を超えないようにジャケット温度を調整し

た。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

この重合系に、末端変性剤として1-〔3-(トリエトキシシリル)プロピル〕-4,5-ジヒドロイミダゾール(TEOSDI, 1Mシクロヘキサン溶液)を4.5ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行った。この後重合系にBHTのイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体mを得た。

得られた重合体mについてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を測定した。その結果を表5に示す。

次に、各表の配合に従ってゴム組成物を調製し、本発明の空気入りタイヤの性能を評価した。

実施例1から15、比較例1から6(実施態様1)

表6に示す配合組成からなるゴム組成物を調製した。このゴム組成物をタイヤサイドウォール部に配設したゴム部材に適用し、実施例1から4、実施例8から15及び比較例1、比較例2、及び4から6についてはタイヤサイド部の内面側に配置し(図1参照)、実施例5から7及び比較例3についてはサイド部においてカーカス層の外側に配置して(図示せず)、サイズ205/60R15の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造した。なお、ゴム部材層の最大厚みをゴム部材のゲージとして第1表中に記載した。得られたタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。結果を表6に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、実施例1から3においては比較例1を、実施例4においては比較例2を、実施例5から7においては比較例3を、実施例8から11においては比較例4を、実施例12においては比較例5を、実施例13から15においては比較例6をコントロールとした。

表 6-1

サイドゴム部材の配合組成 (重量部)		比較例	実施例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	実施例
(A)	成分	1	1	2	3	4	2	3	5	6	7
(B)	天然ゴム	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	BR01	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	Buna VI 47-0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Buna VI 70-0 HM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Buna VI 80-0 HM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	共役ジエン系重合体A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	一般式 (I) の化合物A	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	一般式 (I) の化合物B	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-
	一般式 (I) の化合物C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0
	一般式 (I) の化合物D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)	一般式 (I) の化合物E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	シトラコニミド化合物A	-	-	3.0	-	-	-	-	-	3.0	-
	シトラコニミド化合物B	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	3.0
	アクリレート類A	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
	アクリレート類B	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-
	アクリレート類C	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-
	カーボンブラック (旭#55)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	酸化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.5	7.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ゴムの配合剤の	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.50	2.50	2.50	2.50	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
	硫黄	6.00	5.00	5.00	5.00	3.00	3.00	2.50	2.00	2.00	1.75
	ゴム部材の配置位置 (カーカスの内側/外側)	内	内	内	内	内	内	外	外	外	外
	ゴム部材のゲージ (mm)	10.0	9.0	9.0	9.0	10.0	8.0	7.0	6.0	6.0	6.0
	50℃の動的貯蔵弾性率 (MPa)	11.5	11.4	13.6	14.8	8.5	8.5	5.5	5.5	5.8	6.1
	50℃の動的貯蔵弾性率に対する200℃~250℃の動的貯蔵弾性率の最小値の比 (指数)	70.0	87.4	85.3	75.2	60.0	100.0	52.0	76.0	86.2	102.0
	素り心地性 (実量試験)	5.0	5.5	5.5	5.5	5.0+	6.0+	6.5	7.0+	7.0	7.0
	転がり抵抗 (指数)	100	98	98	98	100	95	100	98	97	98
	ランフラット耐性 (指数)	100	109	106	104	100	112	100	112	109	118

表 6-2

サイドゴム部材の配合組成 (重量部)													
	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
	4	8	9	10	11	5	12	6	13	14	15		
(A) 成分	天然ゴム	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	15	
	BR01	80.0	-	-	-	90.0	-	90.0	-	-	-	10.0	
	Buna VI 47-0	-	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Buna VI 70-0 HM	-	-	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Buna VI 80-0 HM	-	-	-	80.0	-	-	-	-	-	-	-	
(B) 成分	共役ジエン系重合体 A	-	-	-	-	80.0	-	-	-	-	-	-	
	一般式 (I) の化合物 A	-	-	-	-	-	90.0	-	90.0	90.0	90.0	90.0	
	一般式 (I) の化合物 B	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	3.0	3.0	
	一般式 (I) の化合物 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	一般式 (I) の化合物 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	一般式 (I) の化合物 E	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	
	シトラコニイミド化合物 A	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	
	シトラコニイミド化合物 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アクリレート類 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アクリレート類 B	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	3.0	3.0	
	アクリレート類 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	(C) 成分 配合の 割合の	カーボンブラック (旭 #55)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	35.0	35.0	35.0	35.0	-
		酸化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
		亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
6C		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
NS		2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
硫黄		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	
ゴム部材の配置位置 (カーカスの内側/外側)		内	内	内	内	内	内	内	内	内	内	内	
ゴム部材のゲージ (mm)		10.0	7.5	7.5	7.5	7.5	10.0	7.0	10.0	7.0	7.0	10.0	
50℃の動的弾性率に対する200℃~250℃の動的貯蔵弾性率の最小値の比 (指数)		66.0	108.0	118.0	129.0	111.0	63.0	136.0	47.0	138.0	143.0	143.0	
ゴム物性	50℃の動的貯蔵弾性率 (MPa)	10.2	5.2	5.3	5.5	5.6	9.6	4.7	4.8	3.2	4.6	4.6	
	乗り心地性 (実車試験)	5.0	6.5	6.5	6.5	6.5	5.0	6.5+	5.5+	7.0+	7.0	6.0+	
	転がり抵抗 (指数)	100	96	97	97	92	100	90	100	86	88	92	
	ランフラット耐久性 (指数)	100	110	111	116	115	100	108	100	106	128	188	

上記の結果より、本態様における特定物性を有するゴム部材をタイヤサイド部に配置してなる安全タイヤは、サイド部材ゲージを大幅に低減させることで、良好な乗心地性と転がり抵抗の低減を達成できしており、同時に高温での弾性率低下を抑制できているために、ランフラット耐久性が優れていることがわかる。

実施例 16 から 36 及び比較例 7（実施態様 2）

表 7 に示す種類と量からなるゴム成分（A）100 重量部に対し、カーボンブラック GPF〔商標；#NPG、旭カーボン（株）製〕60.0 重量部、軟化剤「ダイアナプロセスオイル NP-24」〔商標、出光興産（株）製〕3.0 重量部、亜鉛華 3 号〔商標、三井金属鉱業（株）製〕5.0 重量部、ステアリン酸「LUNAC RC ビーズ」〔商標、花王（株）製〕1.0 重量部、老化防止剤「ノクラック 6C」〔商標、大内新興化学工業（株）製、N-フェニル-N'-（1,3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン〕2.0 重量部、加硫促進剤「ノクセラ-NS」〔商標、大内新興化学工業（株）製、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド〕2.5 重量部、硫黄「MUCRON-OT」〔商標、四国化成（株）製〕3.0 重量部を配合してゴム組成物を調製した。

表 7 に示すゴム成分を用いカーボンブラック，軟化剤，亜鉛華，ステアリン酸，老化防止剤 6C，加硫促進剤 NS は実施例 8-11 と同様の配合組成からなるゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、図 1 に示すようにサイドウォール部に配設したゴム部材に適用して、サイズ 225/55R17 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造し、そのタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 7 中に記載した。結果を表 7 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、比較例 7 をコントロールとした。

表 7-1

(A) 成分	(パッチ重合BRの例)															
	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
物性	7	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25					
	天然ゴム (部数)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0					
	BR01 (部数)	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
	製造例のBR重合体種類	-	A	B	I	J	K	L	M	N	O					
物性	重合体 (部数)	0.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0					
	50°C動的貯蔵弾性率に対する200~250°Cでの動的貯蔵弾性率の最小値の比 (指数)	70	82	80	125	121	123	122	125	126	124					
	動的貯蔵弾性率 (50°C)	10.2	8.0	8.6	5.1	5.2	5.4	5.6	5.5	5.5	5.4					
	補強ゴムゲージ (mm)	11	10	10	8	8	8	8	8	8	8					
タイヤ	乗心地性	5.0	5.5	5+	6.5+	6.5+	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5					
	ランフラット耐久性 (指数)	100.0	108.0	113.0	123.0	128.0	127.0	126.0	122.0	123.0	124.0					
	転がり抵抗 (指数)	100.0	98.5	98.5	94.5	93.0	94.0	94.5	99.5	94.0	95.0					

表 7-2

(A) 成分	(パッチ重合BRの例)															
	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
物性	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
	天然ゴム (部数)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0					
	BR01 (部数)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
	製造例のBR重合体種類	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z					
物性	重合体 (部数)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0					
	50°C動的貯蔵弾性率に対する200~250°Cでの動的貯蔵弾性率の最小値の比 (指数)	125	124	125	122	125	123	116	103	124	125					
	動的貯蔵弾性率 (50°C)	5.5	5.5	5.6	5.4	5.3	5.1	5.1	5.4	5.6	5.4					
	補強ゴムゲージ (mm)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8					
タイヤ	乗心地性	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5+	6.5+	6.5	6.5	6.5					
	ランフラット耐久性 (指数)	125.0	125.0	122.0	121.0	124.0	121.0	125.0	122.0	122.0	120.0					
	転がり抵抗 (指数)	93.0	95.0	94.5	94.0	93.5	93.5	94.0	94.0	95.5	93.0					

実施例 3 7 から 4 2 及び比較例 8、9 (実施態様 3)

実施例 1 6 において、表 8 に示す種類と量からなるゴム成分、及び硫黄 6. 0 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 6 と同様にしてゴム組成物を調製した。

このゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いて、実施例 1 6 と同様にしてタイヤを製造し、そのタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。結果を表 8 に示す。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 8 中に記載した。結果を表 8 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、比較例 8 をコントロールとした。

表 8

(A)	成分	(連続重合BRの例)									
		比較例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	実施例
物性	天然ゴム (部数)	8	37	38	9	39	40	41	42		
	BR01 (部数)	50.0	50.0	50.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20	
	製造例のBR重合体種類	50.0	-	-	80.0	-	-	-	-	-	-
	重合体 (部数)	-	C	D	-	E	F	G	H		
タイヤ	50°C動的貯蔵弾性率に対する200~250°Cでの動的貯蔵弾性率の最小値の比 (指数)	0.0	50.0	50.0	0.0	80.0	80.0	80.0	80.0		
	動的貯蔵弾性率 (50°C)	73	83	81	61	102	108	114	122		
	補強ゴムゲージ (mm)	9.3	7.7	8.5	7.4	6.6	6.8	6.8	6.9		
	素心地性	9	10	10	9	8	8	8	8		
タイヤ	ランフラット耐久性 (指数)	5.5	5.5	5+	6.0	6.5	6.5	6.5	6.5		
	転がり抵抗 (指数)	100.0	109.0	114.0	63.0	110.0	114.0	118.0	120.0		
		100.0	99.0	100.0	100.0	98.0	99.0	99.5	100.0		

実施例 43-46 及び比較例 10-12 (実施態様 4)

表 9 に示す種類と量とからなるゴム組成物を用いたこと以外は、実施例 16 と同様にしてゴム組成物を調製した。このゴム組成物を、サ

イドウォール部補強層及びビードフィラーに用いて、実施例 16 と同様のタイヤを製造し、そのタイヤについて実施例 16 と同様の評価を行なった。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 9 中に記載した。結果を表 9 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、比較例 12 をコントロールとした。

表 9

(バッチ重合 SBR の例)		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
(A) 成分	天然ゴム (部数)	43	44	45	46	10	11	12
	BR01 (部数)	20	20	20	20	20	20	20
	製造例の SBR 重合体種類	—	—	—	—	—	—	80
物性	重合体 (部数)	BA	BB	BC	BD	BE	BF	—
	50°C 動的貯蔵弾性率に対する 200~250°C での動的貯蔵弾性率の最小値の比 (指数)	80	80	80	80	80	80	—
	動的貯蔵弾性率 (50°C)	127	125	126	125	72	74	70
タイヤ	上記ゴム組成物の サイド補強層適用部材	5.1	5.5	5.4	5.4	5.3	5.5	10.2
	ビードフィラー	有	有	有	有	有	有	有
	補強ゴムゲージ (mm)	8	8	8	8	8	8	11
	ビードフィラー高さ (mm)	40	40	40	40	40	40	40
	乗心地性	6.5	6.5+	6.5	6.5	6.5	6.5	5.0
	ランフラット耐久性 (指数)	131.0	127.0	124.0	121.0	88.0	84.0	100.0
	転がり抵抗 (指数)	91.5	93.0	95.0	96.5	95.0	96.5	100.0

(注)

1) 適用部材：表 9 に示したゴム組成物を各々適用する。

上記の結果より、本態様における特定性状のポリブタジエン又はスチレン-ブタジエン共重合体のゴム組成物を、サイドウォール部補強層又はビードフィラーに用いてなる空気入りタイヤは、乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗の全ての性能が優れており、特にビニル結合量 40 以上のポリブタジエンを用いた場合には極めて優れたランフラット耐久性を有することがわかる。また、他の性能を維持しつつ、タイヤを軽量化することが可能となる。

実施例 47-83 及び比較例 13-16 (実施態様 5)

表 10 に示す種類と量からなるゴム成分(A)、成分(B)、成分(C)としてのカーボンブラック、及びその他の配合剤としての、軟化剤、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、加硫促進剤及び硫黄を配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いて、サイズ 205/60R15 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 10 中に記載した。得られたタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 10 中に記載した。結果を表 10 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、比較例 13 をコントロールとした。

表10-1

配合 (PHR)		比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例
		13	47	48	49	50	14	15	51	52	53
(A) 成分	天然ゴム	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	BR01	50.0	-	-	-	-	80.0	80.0	-	-	-
	製造例の重合体	-	A	B	C	D	-	-	E	F	G
(B) 成分	種類と配合量	0.0	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0	80.0	80.0	80.0
	一般式 (I) の化合物	-	A:0.5	C:0.5	E:0.5	-	-	-	-	-	-
	シトラコンイミド化合物	-	-	-	-	A:0.5	-	-	B:0.5	-	-
(C) 成分	アクリレート類	-	-	-	-	-	-	-	-	A:0.5	B:0.5
	カーボンブラック #旭NPG	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	軟化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
その他の配合剤	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
物性	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	50°C動的貯蔵弾性率に対する 200~250°Cでの動的弾性率の 最小値の比(指数)	70.0	84.5	82.4	85.7	83.2	73.0	61.0	104.6	111.1	117.2
タイヤ	動的貯蔵弾性率(50°C)	10.2	7.9	8.5	7.5	8.4	9.3	7.4	6.5	6.9	7.1
	補強ゴムゲージ(mm)	12	11	11	11	11	10	10	9	9	9
	床心地性	5.0	5.5	5+	5.5	5+	5.5	6.0	6.5	6.5	6.5
	ランフラット耐久性(指数)	100.0	117.0	122.0	118.0	118.0	100.0	65.0	114.0	119.0	123.0
	転がり抵抗(指数)	100.0	99.0	99.0	99.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表10-2

配合(PHR)		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
(A) 成分	天然ゴム	54	55	56	57	58	59	60	61
	BR01	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	製造例の重合体	-	-	-	-	-	-	-	-
	種類 配合量	H	I	J	K	L	P	M	N
(B) 成分	種類と配合量	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	一般式(I)の化合物	-	B:3.0	B:3.0	B:3.0	B:3.0	B:3.0	-	-
	シトラコンイミド化合物	-	A:3.0	B:3.0	-	-	-	A:3.0	A:3.0
	アクリレート類	C:0.5	-	-	A:3.0	B:3.0	C:3.0	A:3.0	B:3.0
(C)成分 その他の配合剤	カーボンブラック #旭NPG	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	軟化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	50°C動的貯蔵弾性率に対する 200~250°Cでの動的弾性率の 最小値の比(指数)	125.4	168	162	168	166	169	169	166
	動的貯蔵弾性率(50°C)	7.2	4.9	5.0	5.6	5.8	5.7	5.8	5.7
	補強ゴムゲージ(mm)	9	10	10	10	10	10	10	10
タイヤ	乗心地性	6.5	6.5	6.5	6.0+	6.0+	6.0+	6.0+	6.0+
	ランフラット耐久性(指数)	125.0	214.0	220.0	223.0	221.0	212.0	194.0	179.0
	耐がり抵抗(指数)	100.0	95.5	94.0	95.5	95.5	95.5	96.0	97.0

表10-3

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
配合 (PHR)		62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
(A) 成 分	天然ゴム	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	BR01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	製造例の重合体 種類 配合量	O	P	Q	R	R	S	T	U	V	W	
		80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
(B) 成 分	種類と配合量											
	一般式(I)の化合物	-	D:3.0	D:3.0	D:3.0	D:3.0	D:3.0	-	-	-	-	A:3.0
	シトラコニミド化合物	A:3.0	A:3.0	B:3.0	-	-	-	B:3.0	B:3.0	B:3.0	B:3.0	A:3.0
	アクリレート類	C:3.0	-	-	A:3.0	B:3.0	C:3.0	A:3.0	B:3.0	C:3.0	A:3.0	
(C)成分	カーボンブラック #旭NPG	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	酸化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
その他の配合剤	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	50℃動的貯蔵弾性率に対する 200～250℃での動的弾性率の 最小値の比(指数)	164	168	165	169	165	168	163	153	135	190	
物 性	動的貯蔵弾性率(50℃)	5.6	5.3	5.3	5.8	5.6	5.5	5.5	5.4	5.8	6.1	
	補強ゴムゲージ(mm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
タ イ ヤ	乗心地性	6.0+	6.5	6.5	6.0+	6.0+	6.0+	6.0+	6.0+	6.0+	6.0+	6.0+
	ランフラット耐久性(指数)	181.0	215.0	213.0	212.0	209.0	213.0	177.0	181.0	176.0	244.7	
	転がり抵抗(指数)	97.0	94.0	95.5	96.0	95.5	95.0	96.5	97.0	97.0	98.0	

表10-4

(A)成分	配合(PHR)	比較例										実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		14	15	72	73	74	75	76	77	78	79						
(B)成分	天然ゴム	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	BR01	80.0	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)成分	製造例の重合体	-	-	X	Y	J	J	J	P	P	X	P	P	P	X	X	X
	種類と配合量	-	-	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	100.0	100.0	80.0	100.0	100.0	100.0	80.0	100.0	100.0
(D)成分	一試式(1)の化合物	-	-	B:3.0	B:3.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0
	ジラコニミド化合物	-	-	B:3.0	B:3.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0
(E)成分	アクリレート類	-	-	B:3.0	B:3.0	-	-	-	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0
	カーボンブラック #旭NPG	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
(F)成分	酸化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(G)成分	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(H)成分	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(I)成分	50°C動的貯蔵弾性率に対する 200~250°Cでの動的弾性率の 最小値の比(指数)	73.0	61.0	189	188	165	181	171	185	192	206	185	171	185	192	206	206
	動的貯蔵弾性率(50°C)	9.3	7.4	6.0	6.0	5.0	4.6	5.3	4.9	6.0	5.6	4.9	5.3	4.9	6.0	5.6	5.6
(J)成分	補強ゴムゲージ(mm)	10	10	10	10	10	7	10	7	10	7	7	10	7	10	7	7
	乗心地性	5.5	6.0	6.0+	6.0+	6.5	7.0	6.5	7.0	6.0+	7.0	6.5	7.0	6.0+	7.0	6.0+	7.0
(K)成分	ランフラット耐久性(指数)	100.0	65.0	235.0	230.0	220.0	113.0	215.0	119.0	235.0	134.0	119.0	215.0	119.0	235.0	134.0	134.0
	転がり抵抗(指数)	100.0	100.0	98.0	96.5	94.0	89.5	94.0	89.5	98.0	89.0	89.5	94.0	89.5	98.0	89.0	89.0

表10-5

配合(PHR)		比較例	実施例	実施例	比較例4	実施例	実施例
(A)成分	天然ゴム	16	80	81	17	82	83
	BR01	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	製造例の重合体	-	-	-	-	-	-
(B)成分	種類	BE	BA	BC	BF	BB	BD
	配合量	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	種類と配合量						
(C)成分	一般式(I)の化合物	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0
	シトラコンイミド化合物	-	-	-	-	-	-
	アクリレート類	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0	A:5.0
その他の配合剤	カーボンブラック #旭NPG	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	軟化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	50°C動的貯蔵弾性率に対する 200~250°Cでの動的弾性率の 最小値の比(指数)	92	182	185	94	181	180
物性	動的貯蔵弾性率(50°C)	5.5	5.7	5.2	5.4	5.6	5.3
	捕強ゴムゲージ(mm)	7	7	7	7	7	7
	乗心地性	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	ランフラット耐久性(指数)	100.0	128.0	132.0	100.0	132.0	131.0
タイヤ	転がり抵抗(指数)	100.0	96.0	99.0	100.0	96.0	99.0

上記の結果より、本態様における特定性状のゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いてなる空気入りタイヤは、サイド補強ゴムのゲージを大幅に低下させることで、良好な乗心地性と転がり抵抗の低減が達成できており、さらに、高温での弾性率低下を抑制できているために、ランフラット耐久性が優れていることがわかる。

実施例 84-112 及び比較例 17-19 (実施態様 6)

表 11 に示す種類と量からなるゴム成分(A)100重量部に対し、(C)成分としてのカーボンブラック GPF [商標; #NPG、旭カーボン(株)製] 60.0重量部、その他の成分としての、軟化剤「ダイアナプロセスオイル NP-24」[商標、出光興産(株)製] 3.0重量部、亜鉛華 3号 [商標、三井金属鉱業(株)製] 4.0重量部、ステアリン酸「LUNAC RCビーズ」[商標、花王(株)製] 1.0重量部、老化防止剤「ノクラック 6C」[商標、大内新興化学工業(株)製、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン] 2.0重量部、加硫促進剤「ノクセラー NS」[商標、大内新興化学工業(株)製、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド] 3.5重量部、硫黄「MUCRON-OT」[商標、四国化成(株)製] 2.5~5.0重量部、及び第2表に示す量の HTS (1,6-ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム二水和物)を配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いて、サイズ 225/45ZR17 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造し、そのタイヤについて乗り心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 11 中に記載した。結果を第 11 示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、実施例 84 から 87 については比較例 17 を、実施例 88 から 112 及び比較例 19 については比較例 18 を、コントロールとした。

表11-1

(A) 成分		比較例	実施例	実施例	実施例	実施例
		17	84	85	86	87
その配他剤の物性	天然ゴム(重量部)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	BR01(重量部)	50.0	-	-	-	-
	製造例のBR種類	-	A	B	C	D
	系重合体(重量部)	-	50.0	50.0	50.0	50.0
	亜鉛華(重量部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	加硫促進剤(重量部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	硫黄(重量部)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	HTS(重量部)	-	0.5	0.5	0.5	0.5
	50℃動的貯蔵弾性率に対する200～250℃の動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	70	84	83	86	85
	動的貯蔵弾性率(50℃)	10.0	7.8	8.3	7.6	8.2
タイヤ	サイド補強ゴムゲージ(mm)	10	9	9	9	9
	乗り心地性	5.0	5.5	5+	5.5	5+
	ランフラット耐久性(指数)	100.0	114.0	118.0	115.0	119.0
	転がり抵抗指数	100.0	99.0	99.0	99.5	100.0

表 11-2

(A) 成分	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例
天然ゴム(重量部)	18	19	88	89	90
BR01(重量部)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
製造例のBR種類	80.0	80.0	-	-	-
系重合体(重量部)	-	-	E	F	G
亜鉛華(重量部)	-	-	80.0	80.0	80.0
加硫促進剤(重量部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硫黄(重量部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
HTS(重量部)	5.0	2.5	5.0	5.0	5.0
50℃動的貯蔵弾性率に対する200 ~ 250 °Cの動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	-	-	1.0	1.0	1.0
物性	74	60	105	112	118
動的貯蔵弾性率(50℃)	9.1	7.1	6.4	6.7	6.9
サイド補強ゴムゲージ(mm)	8	8	7	7	7
乗り心地性	5.5	6.0	6.5	6.5	6.5
ランフラット耐久性(指数)	100.0	61.0	112.0	118.0	120.0
転がり抵抗指数	100.0	100.0	99.0	99.5	99.5

表11-3

(A) 成分		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		91	92	93	94	95	96
その配合剤の物性	天然ゴム(重量部)	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	BR01(重量部)	-	-	-	-	-	-
	製造例のBR種類	H	I	J	K	L	M
	系重合体(重量部)	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00
	亜鉛華(重量部)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	加硫促進剤(重量部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	硫黄(重量部)	5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	HTS(重量部)	1.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	50°C動的貯蔵弾性率に対する200 ~ 250 °Cの動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	126	142	137	140	140	144
	動的貯蔵弾性率(50°C)	6.9	5.2	5.1	5.3	5.5	5.5
タイヤ	サイド補強ゴムゲージ(mm)	7	7	7	7	7	7
	乗り心地性	6.5	6.5	6.5	6.5	6+	6+
	ランフラット耐久性(指数)	125.0	140.0	142.0	140.0	141.0	140.0
	転がり抵抗指数	100.0	96.0	94.0	95.0	95.5	95.5

表11-4

(A) 成分	実施例		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	97	98	99	100	101	102		
天然ゴム(重量部)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
BR01(重量部)	-	-	-	-	-	-		
製造例のBR種類	N	O	P	Q	R	S		
系重合体(重量部)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0		
亜鉛華(重量部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
加硫促進剤(重量部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		
硫黄(重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
HTS(重量部)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
50℃動作的貯蔵弾性率に対する200～250℃の動作的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	144	142	143	142	144	141		
動的貯蔵弾性率(50℃)	5.4	5.4	5.3	5.4	5.4	5.6		
サイド補強ゴムゲージ(mm)	7	7	7	7	7	7		
乗り心地性	6+	6+	6.5	6+	6+	6+		
ランフラット耐久性(指数)	141.0	142.0	141.0	143.0	145.0	139.0		
転がり抵抗指数	95.0	96.0	96.5	94.0	95.0	95.0		

表11-5

(A) 成分										
	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
天然ゴム(重量部)	103	104	105	106	107	108				
BR01(重量部)	20	20	20	20	20	20				
製造例のBR種類	-	-	-	-	-	-				
系重合体	T	U	V	W	X	Y				
亜鉛華(重量部)	80	80	80	80	80	80				
加硫促進剤(重量部)	4	4	4	4	4	4				
硫黄(重量部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5				
HTS(重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5				
50°C動的貯蔵弾性率に対する200 ~ 250 °Cの動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	5	5	5	5	5	5				
物性	139	141	138	128	113	139				
動的貯蔵弾性率(50°C)	5.5	5.4	5.1	5	5.3	5.5				
サイド補強ゴムゲージ(mm)	7	7	7	7	7	7				
裏心地性	6+	6+	6.5	6.5	6.5	6+				
ランフラット耐久性(指数)	137.0	139.0	137.0	134.0	132.0	137.0				
転がり抵抗指数	95.5	94.5	94.5	95.0	95.0	96.5				

表 11-6

(A) 成分		実施例				実施例			
		109	110	111	112	109	110	111	112
その配他剤の	天然ゴム(重量部)	20	-	-	-	-	-	-	-
	BR01(重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-
	製造例のBR種類	Z	J	Q	Z	-	-	-	-
	系重合体(重量部)	80	100	100	100	-	-	-	-
	亜鉛亜(重量部)	4	4	4	4	-	-	-	-
	加硫促進剤(重量部)	3.5	3.5	3.5	3.5	-	-	-	-
	硫黄(重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-	-
物性	HTS(重量部)	5	5	5	5	-	-	-	-
	50℃動的貯蔵弾性率に対する200 ~ 250 °Cの動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	138	155	160	162	-	-	-	-
	動的貯蔵弾性率(50℃)	5.5	4.5	4.7	5	-	-	-	-
	サイド補強ゴムゲージ(mm)	7	7	7	7	-	-	-	-
	乗り心地性	6+	6.5+	6.5+	7	-	-	-	-
	ランフラット耐久性(指数)	135.0	158.0	162.0	145.0	-	-	-	-
	転がり抵抗指数	94.0	92.5	92.0	91.0	-	-	-	-

上記の結果より、本態様におけるH T Sを配合したゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いてなる空気入りタイヤは、サイド補強ゴムのゲージを大幅に低下させることで、良好な乗心地性と転がり抵抗の低減が達成できており、さらに、高温での高温での弾性率低下を抑制できているために、ランフラット耐久性が優れていることがわかる。

実施例 1 1 3 から 1 2 2 及び比較例 2 0 から 2 3 (実施態様 7)

表 1 2 に示す種類と量からなるゴム成分 (A)、成分 (C) としてカーボンブラック及び補強性無機充填剤としてシリカ、シランカップリング剤、軟化剤、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、加硫促進剤及び硫黄等の配合剤を配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いて、サイズ 2 0 5 / 6 0 R 1 5 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造し、そのタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 1 2 中に記載した。結果を表 1 2 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、実施例 1 1 3 , 1 1 4 、及び比較例 2 1 については比較 2 0 を、実施例 1 1 5 から実施例 1 2 2 、及び比較例 2 3 については比較例 2 2 をコントロールとした。

表 1 2 - 1

	配合 (PHR)	比較例 20	比較例 21	実施例 113	実施例 114
(A) 成 分	天然ゴム	50.0	50.0	50.0	50.0
	BR O 1	50.0	-	-	-
	製造例の重合体	-	AB	AC	AD
(C) 成分	種類	-	50.0	50.0	50.0
	配合量	-	50.0	50.0	50.0
	シリカ	20.0	20.0	20.0	20.0
そ の 他 の 配 合 剤	カーボンブラック 旭 #NPG	40.0	40.0	40.0	40.0
	シランカップリング剤	2.0	2.0	2.0	2.0
	軟化剤	3.0	3.0	3.0	3.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.3	2.3	2.3	2.3
	硫黄	5.0	5.0	5.0	5.0
	50℃動的貯蔵弾性率に対する 200～250℃での動的弾性率の 最小値の比 (指数)	62	66	78	82
	動的貯蔵弾性率 (50℃)	10.8	8.0	8.5	8.6
タ イ ヤ	補強ゴムゲージ (mm)	12.0	11.0	11.0	11.0
	素心地性	4.5	5.0	5.0	5.0
	ランフラット耐久性 (指数)	100.0	88.0	108.0	109.0
	転がり抵抗 (指数)	100.0	98.5	99.5	100.0

表 12-2

	配合量	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例
(A)	天然ゴム	22	23	115	116	117	118	119	120	121	122		
成分	BR01	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
	製造例の重合体	80.0	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-		
	種類	-	-	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AF	AI		
(C)	配合量	-	-	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	100.0	100.0		
成分	シリカ	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	55.0		
	カーボンブラック 旭#NPG	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	5.0		
	シランカップリング剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0		
	酸化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0		
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	NS	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3		
	硫黄	5.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
物性	50℃動的貯蔵弾性率に対する 200~250℃での動的弾性率の 最小値の比 (指数)	65	62	125	122	124	125	127	126	132	134		
	動的貯蔵弾性率 (50℃)	9.1	7.5	6.8	6.6	6.7	6.6	6.9	6.8	6.2	6.1		
	補強ゴムゲージ (mm)	12	12	10	10	10	10	10	10	10	10		
	乗心地性	4.5+	5+	6.5	6.5+	6.5+	6.5	6.5+	6.5	6.5+	6.5+		
	ランフラット耐久性 (指数)	100.0	61.0	115.0	119.0	113.0	116.0	124.0	122.0	131.0	130.0		
タイヤ	転がり抵抗 (指数)	100.0	100.0	96.0	93.0	94.0	94.5	93.5	93.5	91.5	92.0		

上記の結果より、本態様における特定性状のゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いた空気入りタイヤは、サイド補強ゴムのゲージを大幅に低下させることで、良好な乗心地性と転がり抵抗の低減を達成できており、高温での弾性率低下を抑制できているために、ランフラット耐久性が優れていることがわかる。

実施例 1 2 3 から 1 3 2 及び比較例 2 4 から 2 7 (実施態様 8)

表 1 3 に示す種類と量からなるゴム成分 (A)、成分 (B)、成分 (C) としてカーボンブラック及び補強性無機充填剤としてシリカ、及びその他の配合剤としての、シランカップリング剤、軟化剤、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、加硫促進剤及び硫黄等の配合剤を配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いて、サイズ 2 4 5 / 4 5 R 1 7 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 1 3 中に記載した。得られたタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。結果を表 1 3 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、比較例 2 4 をコントロールとした。

表 13-1

	配合 (PHR)	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	実施例
		24	25	123	124	26	27
(A) 成分	天然ゴム	50.0	50.0	50.0	50.0	20.0	20.0
	BR O1	50.0	-	-	-	80.0	80.0
	製造例の重合体	-	AB	AC	AD	-	-
	配合量	-	50.0	50.0	50.0	-	-
(B) 成分	種類と配合量						
	一般式 (I) の化合物	-	A : 0.5	-	-	-	-
	シトラコンイミド化合物	-	-	A : 0.5	-	-	-
	アクリレート類	-	-	-	A : 0.5	-	-
(C) 成分	シリカ	20.0	20.0	20.0	20.0	30.0	30.0
	カーボンブラック 旭 #NPG	40.0	40.0	40.0	40.0	30.0	30.0
	シランカップリング剤	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0
	軟化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
その他の配合剤	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	加硫促進剤	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
物性	硫黄	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	50°C 動的貯蔵弾性率に対する 200~250°C での動的貯蔵弾 性率の最小値の比 (指数)	63	74	80	84	67	63
	動的貯蔵弾性率 (50°C)	10.8	7.8	8.4	9.0	9.1	7.5
	補強ゴムゲージ (mm)	12.0	10.5	10.5	10.5	12.0	12.0
タイヤ	乗心地性	4.0	5.0	5.0	5.0	4.0+	4.5
	ランフラット耐久性 (指数)	100.0	102.0	112.0	114.0	100.0	66.0
	転がり抵抗 (指数)	100.0	98.0	98.5	99.0	100.0	100.0
							169
							6.7
							12.0
							5.5
							202.0
							97.0

表 13-2

	配合 (PHR)	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		126	127	128	129	130	131	132
(A) 成分	天然ゴム	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	—	—
	BRO1	—	—	—	—	—	—	—
	製造例の重合体	AF	AG	AH	AI	AJ	AF	AI
(B) 成分	種類と配合量	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	100.0	100.0
	一般式 (I) の化合物	B : 3.0	—	C : 3.0	E : 3.0	D : 5.0	A : 5.0	A : 5.0
	シトラコニミド化合物	—	A : 3.0	B : 3.0	B : 3.0	A : 5.0	A : 5.0	A : 5.0
(C) 成分	アクリレート類	B : 3.0	C : 3.0	A : 3.0	C : 3.0	A : 5.0	A : 5.0	A : 5.0
	シリカ	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	55.0	55.0
	カーボンブラック 旭 #NPG	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	5.0	5.0
その他	シランカップリング剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.5	5.5
	軟化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
配合剤	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	加硫促進剤	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
物性	硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	50°C動的貯蔵弾性率に対する 200~250°Cでの動的貯蔵弾 性率の最小値の比 (指数)	162	161	178	176	193.0	202	206
	動的貯蔵弾性率 (50°C)	7.0	7.1	7.2	7.3	7.5	6.7	6.6
タイヤ	補強ゴムゲージ (mm)	12.0	12.0	12.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	弾心地性	5.5	5.5	5.5	6.0	6.0	6.5	6.5
	ランフラット耐久性 (指数)	204.0	161.0	222.0	111.0	122.0	131.0	130.0
	転がり抵抗 (指数)	95.5	95.5	96.5	90.5	91.5	88.5	89.0

本態様によれば、特定性状の共役ジェン系重合体を配合してなるゴム組成物を、タイヤ用サイドウォール部補強ゴム及び／又はタイヤ用ビードフィラーゴムに用いてなる本発明の空気入りタイヤは、乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗の全ての性能が優れ、特にランフラット走行において耐久性に優れ、その走行距離を著しく伸ばすことができる。

実施例 1 3 3 か 1 3 7 及び比較例 2 8 から 3 0 (実施態様 9)

表 1 4 に示す種類と量からなるゴム成分 (A)、成分 (C) としてカーボンブラック、その他の配合剤としての軟化剤、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、加硫促進剤及び硫黄を配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層 (サイド補強ゴム)、又はサイド補強ゴムとビードフィラーゴムの双方に用いて、サイズ 2 0 5 / 5 5 R 1 6 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造した。なお、補強ゴムゲージ (サイドウォール部補強層の最大厚み) 及びビードフィラーの高さは表 1 4 中に記載した。得られたタイヤ (リムサイズ; 6 . 5 J J - 1 6) についてランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。結果を表 1 4 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、実施例 1 3 3, 1 3 4、及び、比較例 2 9 については比較例 2 8 を、実施例 1 3 5 から 1 3 7 については比較例 3 0 をコントロールとした。

表 14

	配合量 (PHR)	比較例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例
		28	29	133	134	30	135	25.0	25.0	25.0
(A) 成分	天然ゴム	50.0	50.0	50.0	50.0	25.0	136	25.0	25.0	25.0
	製造例の重合体	a	b	c	d	a	e	f	f	g
(C) 成分	配合量	50.0	50.0	50.0	50.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
	旭井 65	55.0	55.0	55.0	55.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
その他	軟化剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	亜鉛華	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
上記ゴム組成物の適用部材		有	有	有	有	有	有	有	有	有
サイド補強層		-	-	-	-	-	-	-	-	-
サイド補強層		有	有	有	有	有	有	有	有	有
50℃動的貯蔵弾性率に対する		-	-	-	-	-	-	-	-	-
200~250℃の動的貯蔵		74.0	73.0	76.0	75.0	81.0	84.0	82.0	83.0	83.0
弾性率の最小値の比 (指数)		74.0	73.0	76.0	75.0	81.0	84.0	82.0	83.0	83.0
動的貯蔵弾性率 (50℃)		7.9	8.1	7.7	8.1	9.3	9.3	9.1	9.4	9.4
サイド補強ゴムゲージ (mm)		12	12	12	12	12	12	12	12	12
サイド補強ゴムゲージ (mm)		45	45	45	45	45	45	45	45	45
ランフラット耐久性 (指数)		100.0	102.0	108.0	112.0	100.0	115.0	118.0	122.0	122.0
転がり抵抗 (指数)		100.0	99.5	97.5	96.5	100.0	93.0	91.0	92.0	92.0

実施例 1 3 8 から 1 4 4 及び比較例 3 1 (実施態様 1 0)

表 1 5 に示す種類と量からなるゴム成分 (A) と、前記成分 (B) と、前記成分 (C) としてカーボンブラックと、その他の配合剤としての軟化剤、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、加硫促進剤及び硫黄を配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層 (サイド補強ゴム) とビードフィラーの双方に用いて、サイズ 2 1 5 / 4 5 Z R 1 7 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造し、そのタイヤ (リムサイズ; 7 J J - 1 6) についてランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 1 5 中に記載した。結果を表 1 5 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、比較例 3 1 をコントロールとした。

表 15

	配合量 (PHR)	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
(A) 成分	天然ゴム	31	138	139	140	141	142	143	144
	製造例の重合体	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	配合量	d	d	e	e	f	f	g	g
(B) 成分	一般式 (I) の化合物	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	シトラコンイミド化合物	-	E:0.5	-	-	D:3.0	C:3.0	B:5.0	A:5.0
	アクリレート類	-	-	A:0.5	-	B:3.0	-	A:5.0	-
(C) 成分	カーボンブラック 旭 #65	-	-	-	A:0.5	-	B:3.0	C:5.0	A:5.0
その他	軟化剤	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
配合剤	亜鉛華	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	ステアリン酸	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	6C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	NS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
上記ゴム組成物の適用部材		有	有	有	有	有	有	有	有
サイド補強層		有	有	有	有	有	有	有	有
ビードファイラー		有	有	有	有	有	有	有	有
物性	50℃動的貯蔵弾性率に対する 200~250℃の動的貯蔵 弾性率の最小値の比 (指数)	80.0	86.0	84.0	83.0	107.0	108.5	129.0	117.0
タイヤ	動的貯蔵弾性率 (50℃)	8.9	8.7	8.6	8.8	8.8	8.4	9.0	9.1
	サイド補強ゴムゲージ (mm)	9.5	9.5	9.5	9.5	8.0	8.0	8.0	8.0
	ビードファイラー高さ (mm)	45	45	45	45	45	45	45	45
	ランフラット耐久性 (指数)	100.0	112.0	104.0	106.0	116.0	117.0	121.0	124.0
	転がり抵抗 (指数)	100.0	99.5	99.0	99.5	99.0	99.0	99.5	99.5

上記の結果より、本発明における特定性状のゴム組成物を、サイドウォール部補強層及び／又はビードフィラーに用いてなる空気入りタイヤは、ランフラット耐久性及び転がり抵抗の双方の性能が優れていることがわかる。

実施例 1 4 5 から 1 5 0 及び比較例 3 2 から 3 3 (実施態様 1 1)

表 1 6 に示す種類と量の (A) ゴム成分 1 0 0 重量部に (B) 成分としてのシリカ及びその他の配合剤とを表 1 6 により配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層 (サイド補強ゴム)、又はサイド補強ゴムとビードフィラーゴムの双方に用いて、サイズ 2 2 5 / 5 5 R 1 7 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造し、そのタイヤ (リムサイズ; 6 . 5 J J - 1 . 6) についてランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、補強ゴムゲージ (サイドウォール部補強層の最大厚み) 及びビードフィラーの高さは表 1 6 に記載した。結果を表 1 6 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、比較例 3 2 をコントロールとした。

表16

	配合量 (PHR)	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例2	実施例	実施例	実施例
(A) 成分	天然ゴム 製造例の重合体種類 配合量	32	145	146	147	33	148	149	150
		50.0	50.0	50.0	50.0	25.0	25.0	25.0	25.0
		a	b	c	d	a	e	f	g
(C) 成分	シリカ AQ カーボンブラック 旭 # 6 5	50.0	50.0	50.0	50.0	75.0	75.0	75.0	75.0
		25.0	25.0	25.0	25.0	45.0	45.0	45.0	45.0
		45.0	45.0	45.0	45.0	10.0	10.0	10.0	10.0
その他成分	シランカップリング剤	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	軟化剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	亜鉛華	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
配合剤	6 C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
上記ゴム組成物の適用	硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	4.5	4.5	4.5
部材	サイド補強層 ビードファイバー	有	有	有	有	有	有	有	有
		-	-	-	-	有	有	有	有
物性	50℃動的貯蔵弾性率'に対する 200~250℃の動的貯蔵 弾性率の最小値の比 (指数)	67.0	65.0	68.0	69.0	71.0	78.0	75.0	76.0
	動的貯蔵弾性率 (50℃)	7.4	7.6	7.4	7.7	8.8	9.0	9.1	9.1
タイヤ	サイド補強ゴムゲージ (mm)	11	11	11	11	12	12	12	12
	ビードファイバー高さ (mm)	40	40	40	40	40	40	40	40
	ランフラット耐久性 (指数)	100	103	120	125	100	109	113	119
	転がり抵抗 (指数)	100.0	99.5	97.0	96.5	100.0	98.0	97.0	96.5

実施例 1 5 1 から 1 6 1 及び比較例 3 4 から 3 6 (実施態様 1 2)

表 1 7 に示す種類と量からなるゴム成分 (A) 1 0 0 重量部に、成分 (B) としての化合物、成分 (C) とてのシリカ及びその他の配合剤を表 1 7 により配合してゴム組成物を調製した。

上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層 (サイド補強ゴム)、又はサイド補強ゴムとビードフィラーゴムの双方に用いて、サイズ 2 4 5 / 4 5 Z R 1 7 (リムサイズ 8 J J - 1 7) の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造し、そのタイヤについてランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして表 1 7 中に記載した。結果を表 1 7 に示す。転がり抵抗及びランフラット耐久性は、実施例 1 5 1 から 1 5 4 については比較例 3 4 を、実施例 1 5 5 から 1 5 7 については比較例 3 5 を、実施例 1 5 8 から 1 6 1 については比較例 3 6 をコントロールとした。

表 17-1

	配合量 (PHR)	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	実施例
		34	151	152	153	154	35	155	156
(A) 天然ゴム		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	25.0	25.0	25.0
成分	製造例の重合体種類	c	c	c	c	c	d	d	d
(B) シタコノイミド化合物	配合量	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	75.0	75.0	75.0
成分	一般式 (I) の化合物	-	A0.5	C0.5	E0.5	-	-	-	-
(C) シラカ AQ	アクリレート類	-	-	-	-	A0.5	-	B0.5	-
成分	カーボンブラック 旭 # 6 5	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	45.0	45.0	45.0
その他	シランカップリング剤	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	25.0	25.0	25.0
配合	軟化剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	4.5	4.5
剤	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
上記ゴム組成物の適用	ステアリン酸	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
部材	6 C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	NS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ヒンドフィラー	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	4.5	4.5
	50℃動的貯蔵弾性率に対する	有	有	有	有	有	有	有	有
	200~250℃の動的貯蔵弾性率の最小値の比 (指数)	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	動的貯蔵弾性率 (50℃)	64.0	83.0	82.0	80.5	79.0	72.0	87.0	81.0
タイヤ	サイド補強ゴムゲージ (mm)	8.1	8.0	7.9	7.8	8.1	8.8	9.0	9.1
	ピードフィラー高さ (mm)	11	9	9	9	9	12	10	10
	ランフラット耐久性 (指数)	45	45	45	45	45	45	45	45
	転がり抵抗 (指数)	100	105	104	104	102	100	103	102
		100.0	95.0	95.0	94.5	95.0	100.0	95.0	94.0

表 17-2

	配合量 (PHR)	比較例	実施例	実施例	実施例
		36	185	159	160
(A) 成分	天然ゴム	100	100	100	100
	製造例の重合体種類	g	g	g	g
	配合量	90.0	90.0	90.0	90.0
(B) 成分	一般式 (I) の化合物	-	D:3.0	-	B:5.0
	シトラコニミド化合物	-	A:3.0	B:3.0	A:5.0
	アクリレート類	-	-	B:3.0	A:3.0
(C) 成分	シリカ AQ	55.0	55.0	55.0	55.0
	カーボンブラック 旭 # 6 5	5.0	5.0	5.0	5.0
その他成分	シランカップリング剤	4.5	4.5	4.5	4.5
	軟化剤	7.5	7.5	7.5	7.5
	亜鉛華	4.5	4.5	4.5	4.5
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	4.5	4.5	4.5	4.5
上記ゴム組成物の適用	サイド補強層	有	有	有	有
部材	ビードファイラー	有	有	有	有
物性	50℃動的時間弾性率に対する 200～250℃の動的時間 弾性率の最小値の比 (指数)	66.0	107.5	104.0	135.5
タイヤ	動的貯蔵弾性率 (50℃)	7.9	7.8	8.1	8.2
	サイド補強ゴムゲージ (mm)	12	10	10	10
	ビードファイラー高さ (mm)	45	45	45	45
	ランフラット耐久性 (指数)	100	120	111	131
	転がり抵抗 (指数)	100.0	95.0	95.0	95.0

上記の結果より、本発明における特定性状のゴム組成物を、サイドウォール部補強層及び／又はビードフィラーに用いてなる空気入りタイヤは、ランフラット耐久性及び転がり抵抗の双方において優れていることがわかる。

実施例 1 6 2 から 1 6 9 及び比較例 3 7 から 4 0 (実施態様 1 3)

表 1 8 に示すゴム組成物を、サイド補強ゴムとビードフィラーゴムの双方に用い、さらに、表 1 8 中に示す位置に不織布ーゴム複合体を配設してサイズ 2 0 5 / 5 5 R 1 6 の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造した。

サイドウォール部のカーカスプライの内側に断面三日月状の補強ゴム層を配置したサイズ 2 2 5 / 6 0 R 1 6 のタイヤを常法により作成した。ゴムーフィラメント繊維複合体のゴム組成物の配合を表 1 8 に示す。 M_{50} は 4 . 5 M P a、 M_{100} は 1 0 . 5 M P a である。

表18-1

サイド補強用ゴム組成物

(重量部)

天然ゴム	30.0
ブタジエンゴム ^{*1}	70.0
カーボンブラック ^{*2}	60.0
軟化剤 ^{*3}	5.0
亜鉛華	3.0
ステアリン酸	1.0
老化防止剤 ^{*4}	2.0
加硫促進剤 ^{*5}	3.5
硫黄	5.0
50%引っ張り応力(MPa)	4.5
100%引っ張り応力(MPa)	10.5

*1: BRO1 (商標 ジェイエスアール (株) 製)

*2: FEF

*3: スピンドルオイル

*4: ノクラック6C (商標、大内新興化学工業 (株) 製)

*5: ノクセラーNS (商標、大内新興化学工業 (株) 製)

 $M_{50} = 4.5 \text{ MPa}$ $M_{100} = 10.5 \text{ MPa}$

表18-2

有機繊維用カーカスプライコーティングゴム

(重量部)

天然ゴム	100.0
カーボンブラック ^{*1}	40.0
軟化剤 ^{*2}	3.0
亜鉛華	3.0
ステアリン酸	1.0
老化防止剤 ^{*3}	1.0
加硫促進剤 ^{*4}	0.8
硫黄	2.5
50%引っ張り応力(MPa)	1.6
100%引っ張り応力(MPa)	2.6

*1: HAF

*2: スピンドルオイル

*3: ノクラック6C (商標、大内新興化学工業 (株) 製)

*4: ノクセラーCZ (商標、大内新興化学工業 (株) 製)

 $M_{50} = 1.6 \text{ MPa}$ $M_{100} = 2.6 \text{ MPa}$

表 19-1

	配合量 (PHR)	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例
(A) 成分	天然ゴム	37	162	38	163	38	164
	製造例の重合体	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	種類	A	A	h	A	h	h
	配合量	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
(C) 成分	シリカ AQ	0.0	0.0	25.0	0.0	25.0	25.0
	カーボンブラック 旭井 65	60.0	60.0	45.0	60.0	45.0	45.0
その他の配合剤	シランカップリング剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	軟化剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	亜鉛華	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
上記ゴム組成物の適用部材		有	有	有	有	有	有
不織布		-	-	-	-	-	-
サイド補強層		なし	未処理	なし	処理済	未処理	処理済
ビードファイラー		-	図 2	-	図 2	-	図 3
種類		11	10	11	10	10	10
配設位置		40	40	40	40	40	40
サイド補強ゴムゲージ (mm)		100	108	100	118	110	119
ビードファイラー高さ (mm)		100	96.0	100	97.0	95.0	96.0
ランフラット耐久性 (指数)		100	96.0	100	97.0	95.0	96.0
転がり抵抗 (指数)		100	96.0	100	97.0	95.0	96.0

表 19-2

		比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例
配合量 (PHR)		39	166	167		40	168
(A) 成分	天然ゴム	25.0	25.0	25.0		25.0	25.0
	製造例の重合体	M	M	M		AH	AH
(C) 成分	種類	75.0	75.0	75.0		75.0	75.0
	配合量	45.0	45.0	45.0		45.0	45.0
その他成分	シリカ AQ	10.0	10.0	10.0		10.0	10.0
	カーボンブラック 旭 # 6 5	4.5	4.5	4.5		4.5	4.5
その他の配合剤	シランカップリング剤	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0
	軟化剤	4.5	4.5	4.5		4.5	4.5
配合剤	亜鉛華	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0
不織布	6 C	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5
	NS	4.5	4.5	4.5		4.5	4.5
上記ゴム組成物の適用部材	硫黄	有	有	有		有	有
	サイド補強層	有	有	有		有	有
不織布	ビードファイラー	有	有	有		有	有
	種類	なし	未処理	処理済		なし	処理済
タイヤ	配設位置	-	図 4	図 4		-	図 5
	サイド補強ゴムゲージ (mm)	12	11	11		12	11
タイヤ	ビードファイラー高さ (mm)	40	40	40		40	40
	ランフラット耐久性 (指数)	100	111	120		100	121
タイヤ	転がり抵抗 (指数)	100	95	95		100	94
							95

上記の結果より、サイドウォール部にゴム-不織布複合体を配設することにより、タイヤの耐久性をさらに高めることができ、該不織布にコバルトースパッタリング処理をすることにより、効果がさらに高まることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明におけるゴム組成物を、サイドウォール部補強層及び／又はビードフィラーに用いてなる空気入りタイヤは、乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗の全ての性能が優れており、特にビニル結含量40%以上のポリブタジエンを用いた場合には極めて優れたランフラット耐久性を有することがわかる。また、他の性能を維持しつつ、タイヤを軽量化することが可能となる。

請求の範囲

1. 左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、動的貯蔵弾性率の200℃から250℃における最小値が50℃での動的貯蔵弾性率の75%以上であるゴム組成物(r1)で構成されることを特徴とする空気入りタイヤ。

2. 前記ゴム組成物(r1)の50℃での動的貯蔵弾性率が、2から20MPaの範囲にあるゴム部材を配置することを特徴とする請求項1に記載の空気入りタイヤ。

3. 左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、(1)共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上である共役ジエン系弾性重合体、或いは(2)分子中に窒素原子及び珪素原子の少なくとも一種を有する共役ジエン系弾性重合体(a)を40重量%以上含んでなるゴム成分(A)を配合してなるゴム組成物(r2)で構成されることを特徴とする空気入りタイヤ。

4. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)の重量平均分子量(Mw)が、

20万から90万であることを特徴とする請求項3に記載の空気入りタイヤ。

5. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)の重量平均分子量と数平均分子量(M_n)の比で表わされる分子量分布(M_w/M_n)が1から4であることを特徴とする請求項3又は4に記載の空気入りタイヤ。

6. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)が、共役ジエン単独重合体、共役ジエン同士の共重合体、及び共役ジエン-芳香族ビニル共重合体の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項3から5のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。

7. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)が、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、及び、これらの変性重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項6に記載の空気入りタイヤ。

8. ゴム成分(A)中の共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上である共役ジエン系弾性重合体(a)の含有量が40重量%以上であり、かつ、分子中にスズ原子、窒素原子または珪素原子の少なくとも1つを含む重合体の含有量が40%以上であることを特徴とする請求項3から7のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。

9. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)の40重量%以上が、分子中にスズ原子、窒素原子及び珪素原子の少なくとも1つを含んでいることを特徴とする請求8に記載の空気入りタイヤ。

10. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)が、重合終了後、分子中にスズ原子の少なくとも1つを含む化合物を反応させて得られることを特徴とする請求8又は9に記載の空気入りタイヤ。

11. 前記分子中にスズ原子の少なくともひとつを含む化合物が、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、ジオクチルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド及び塩化トリフェニルスズからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項10に記載の空気

入りタイヤ。

12. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)が、重合終了後、分子中に窒素原子の少なくとも1つを含む化合物を反応させて得られることを特徴とする請求8又は9に記載の空気入りタイヤ。

13. 前記分子中に窒素原子の少なくともひとつを含む化合物が、イソシアネート系化合物、アミノベンゾフェノン化合物、尿素誘導体、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、ジメチルイミダゾリジノン及びN-メチルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項12に記載の空気入りタイヤ。

14. 前記イソシアネート系化合物化合物が、2,4-トリレンジイソシアナート及びジイソシアナートジフェニルメタンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項13に記載の空気入りタイヤ。

15. 前記アミノベンゾフェノン化合物が4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン及び/または4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンであることを特徴とする請求項13に記載の空気入りタイヤ。

16. 前記尿素誘導体が1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノ、及び、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項13に記載の空気入りタイヤ。

17. 前記共役ジエン系弾性重合体(a)が、重合終了後、珪素原子の少なくとも1つを含む化合物を反応させて得られることを特徴とする請求8又は9に記載の空気入りタイヤ。

18. 前記分子中に珪素原子を含む化合物体が、アルコキシシラン及びアミノアルコキシシランの少なくとも一種であることを特徴とする請求項17に記載の空気入りタイヤ。

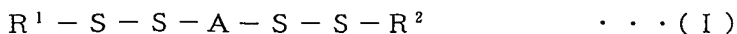
19. 前記アルコキシシランが、メチルエトキシシラン、テトラエト

キシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項18に記載の空気入りタイヤ。

20. 前記アミノアルコキシシランが1-{3-(トリエトキシシリル)プロピル}-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項18に記載の空気入りタイヤ。

21. 前記ゴム成分(A)が、分岐構造を有する共役ジエン系重合体を含むことを特徴とする請求項3から20のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。

22. 左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、シトラコンイミド化合物、アクリレート類化合物、及び、下記一般式(I)で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物(B)を配合してなるゴム組成物(r3)により構成されることを特徴とする空気入りタイヤ。



(式中Aは炭素数2から10のアルキレン基、 R^1 及び R^2 は、それ

ぞれ独立に窒素原子を含む一価の有機基を示す。)

23. 前記(B)成分のシトラコンイミド化合物が、ビスシトラコンイミド類であることを特徴とする請求項22に記載の空気入りタイヤ。

24. 前記(B)成分のビスシトラコンイミド類が、1,6-ビス(シトラコンイミドメチル)ベンゼンであることを特徴とする請求項23に記載の空気入りタイヤ。

25. 前記(B)成分のアクリレート類が、多価アルコールとアクリル酸との多価エステル、又は多価アルコールとアクリル酸及び他のカルボン酸との多価エステルであることを特徴とする請求項22に記載の空気入りタイヤ。

26. (B)成分のアクリレート類が、アシル基変性ジペンタエリスリトールアクリレートであることを特徴とする請求項25に記載の空気入りタイヤ。

27. 前記(B)成分の一般式(I)中のAが、ヘキサメチレン基であることを特徴とする請求項22に記載の空気入りタイヤ。

28. 前記(B)成分の一般式(I)で表される化合物が、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンであることを特徴とする請求項27に記載の空気入りタイヤ。

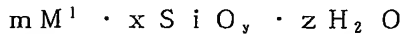
29. ゴム成分(A)の100重量部に対し、(B)成分を0.5重量部から20重量部配合することを特徴とする請求項22から28のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。

30. 前記ゴム組成物(r1)、(r2)、及び/又は(r3)が、さらに補強性無機充填剤及びカーボンブラックの少なくとも一種からなる補強性充填剤(C)を配合してなることを特徴とする請求項3、5及び22のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。

31. 前記補強性無機充填剤が多孔質であることを特徴とする請求項30に記載の空気入りタイヤ。

32. 前記補強性無機充填剤が、シリカ、及び、下記一般式で表され

る化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 31 に記載の空気入りタイヤ。



(式中、 M^1 は、Al、Mg、Ti 及び Ca の中から選ばれる少なくとも一種の金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、 m は 1 から 5、 x は 0 から 10、 y は 2 から 5、 z は 0 から 10 の整数である。)

33. 前記補強性無機充填剤の BET 式窒素吸着比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 31 に記載の空気入りタイヤ。

34. 前記補強性無機充填剤が、シリカ、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー及びゼオライトの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 31 に記載の空気入りタイヤ。

35. 前記カーボンブラックの BET 式窒素吸着比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 30 に記載の空気入りタイヤ。

36. 前記ゴム組成物 (r1)、(r2)、及び／又は (r3) がさらに 1, 6-ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム二水和物を配合することを特徴とする請求項 3 から 35 のいずれか 1 項に記載の空気入りタイヤ。

37. 前記サイドウォール部に配設されたゴム部材が少なくともサイドウォール部のカーカス層に隣接するタイヤ内面側に配置されることを特徴とする請求項 3 から 36 のいずれか 1 項に記載の空気入りタイヤ。

38. 左右一対のビード部と、該ビード部間に跨って配設されたカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、前記ビード部に配置された硬質ゴムにより構成されるゴム部材及び前

記サイドウォール部に配設されたゴム部材との少なくとも一方のゴム部材を具備してなり、前記ビード部に配置されたゴム部材及び前記サイドウォール部に配設されたゴム部材の少なくとも一方が、上記のゴム組成物（ $r1$ ）、ゴム組成物（ $r2$ ）、又は、ゴム組成物（ $r3$ ）により構成され、かつ、サイドウォール部にゴムフィラメント繊維複合体を配設することを特徴とする空気入りタイヤ。

39. カーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部とを具備してなり、前記サイドウォール部に、請求項1から37のいずれか1項に記載のゴム組成物により構成されるゴム部材を配置することにより、空気入りタイヤの内圧通常走行時の振動乗り心地性能とランフラット耐久性能とを両立させる方法。

40. 前記ゴム組成物の200℃から250℃での動的貯蔵弾性率の最小値が、50℃での動的貯蔵弾性率と同等以上であることにより、空気入りタイヤの内圧通常走行時の振動乗り心地性能とランフラット耐久性能とを両立させる請求項39に記載の方法。

図 1

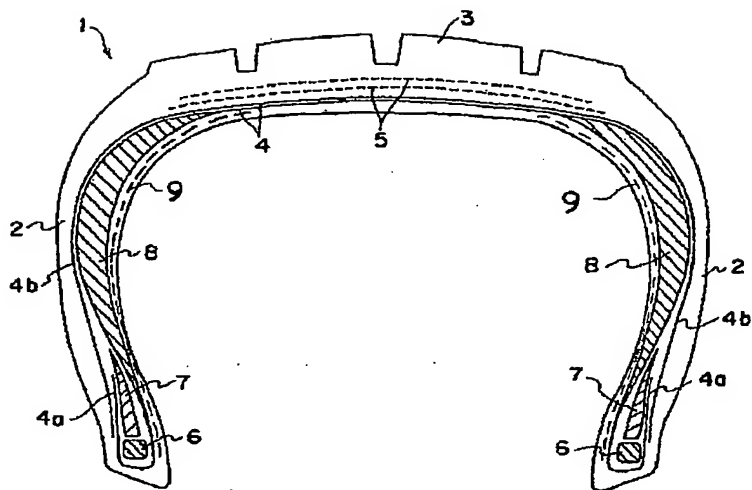


図 2

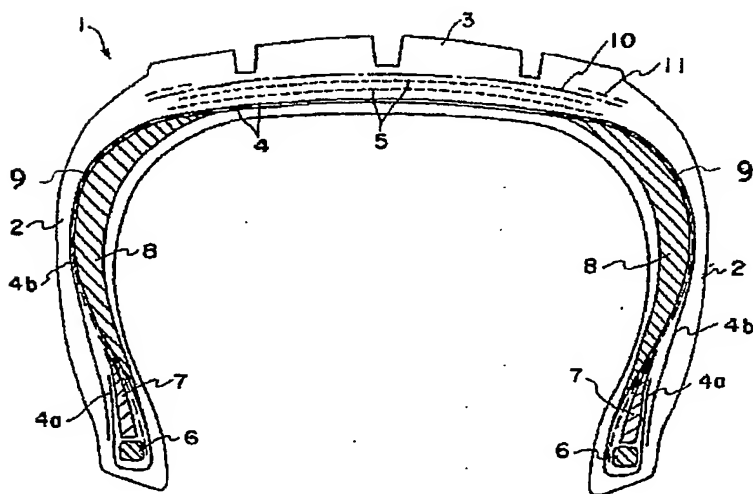




図 3

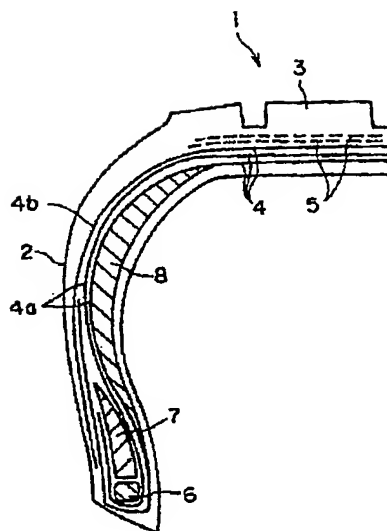


図 4

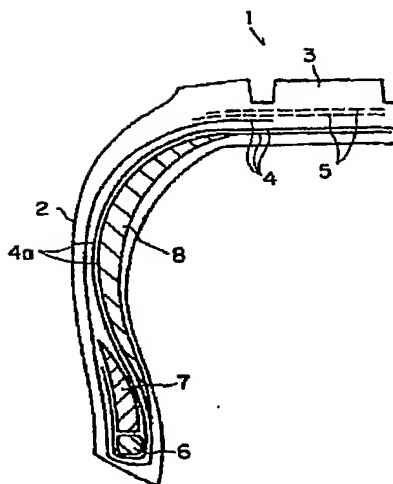


図 5

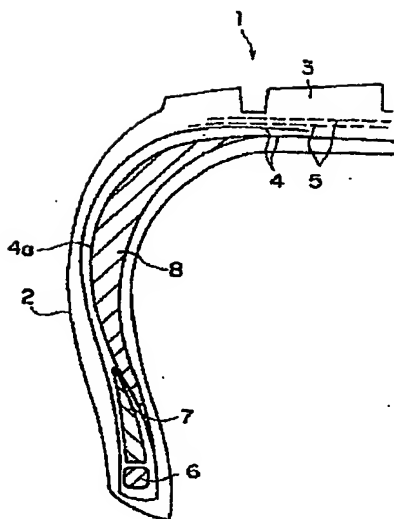


図 6

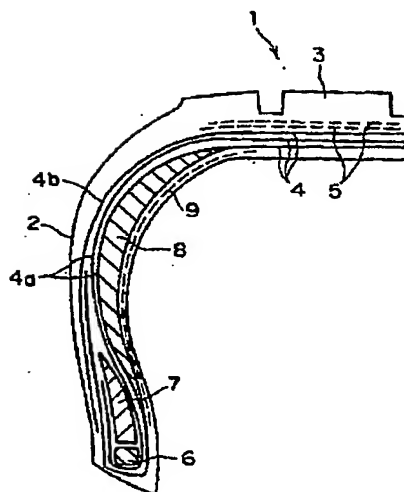


図 7

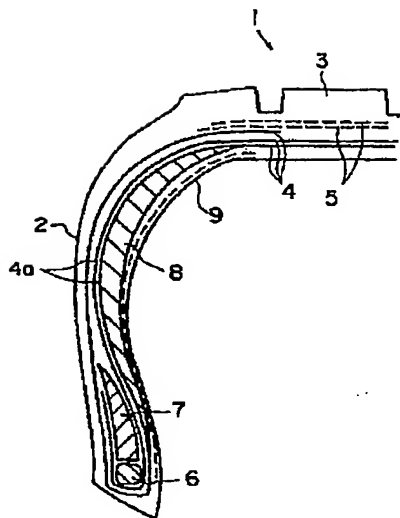


図 8

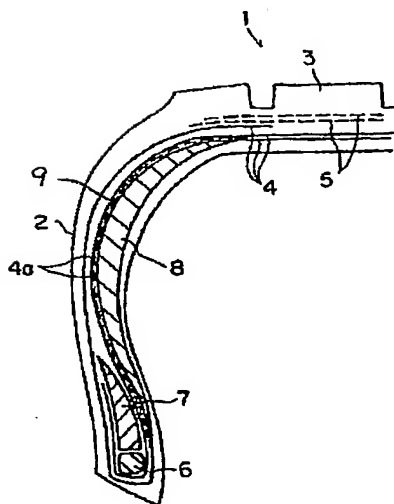


図 9

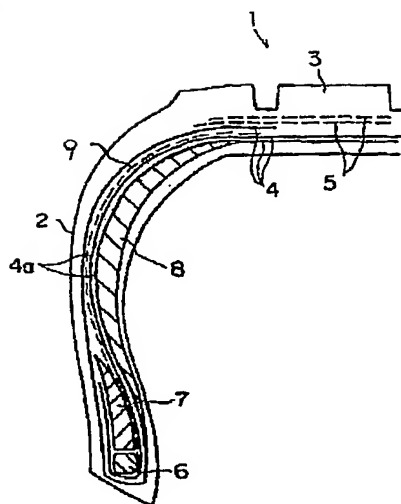


図 10

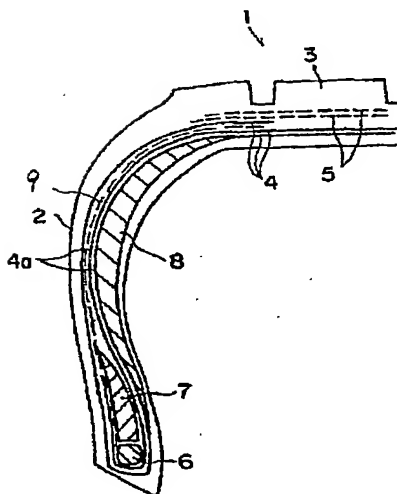


図 1 1

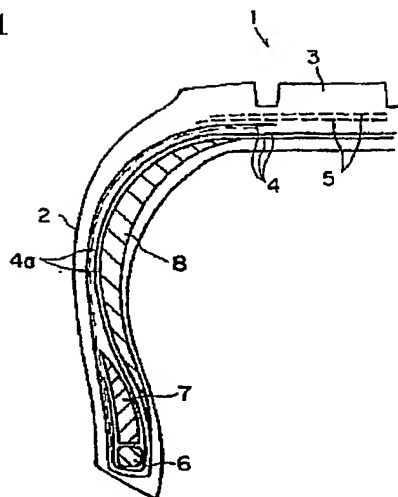
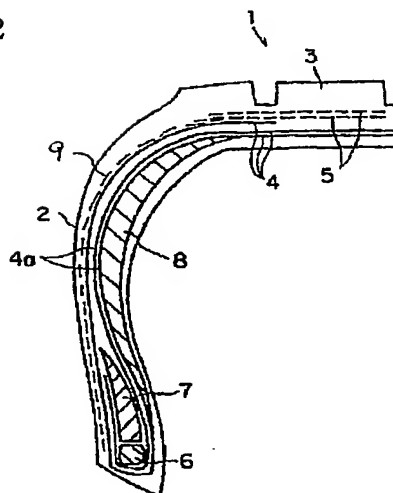


図 1 2



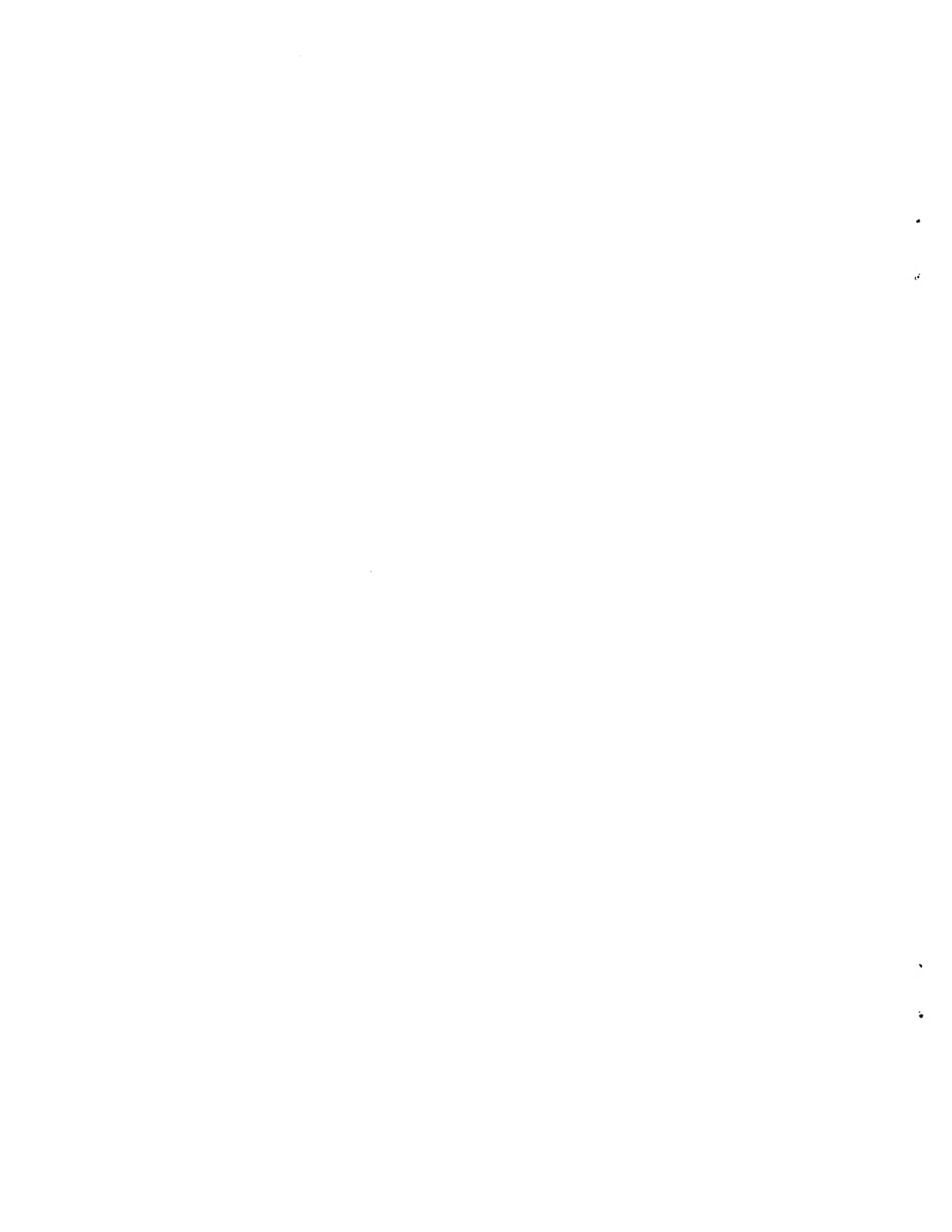


図 13

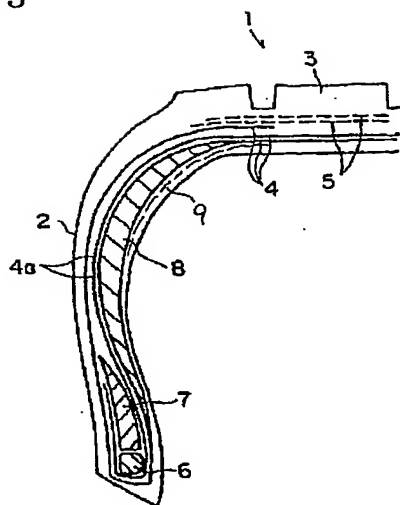
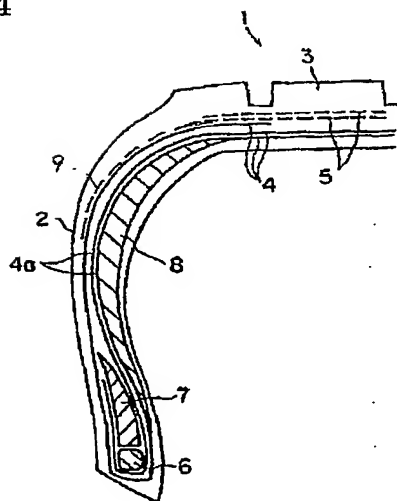


図 14



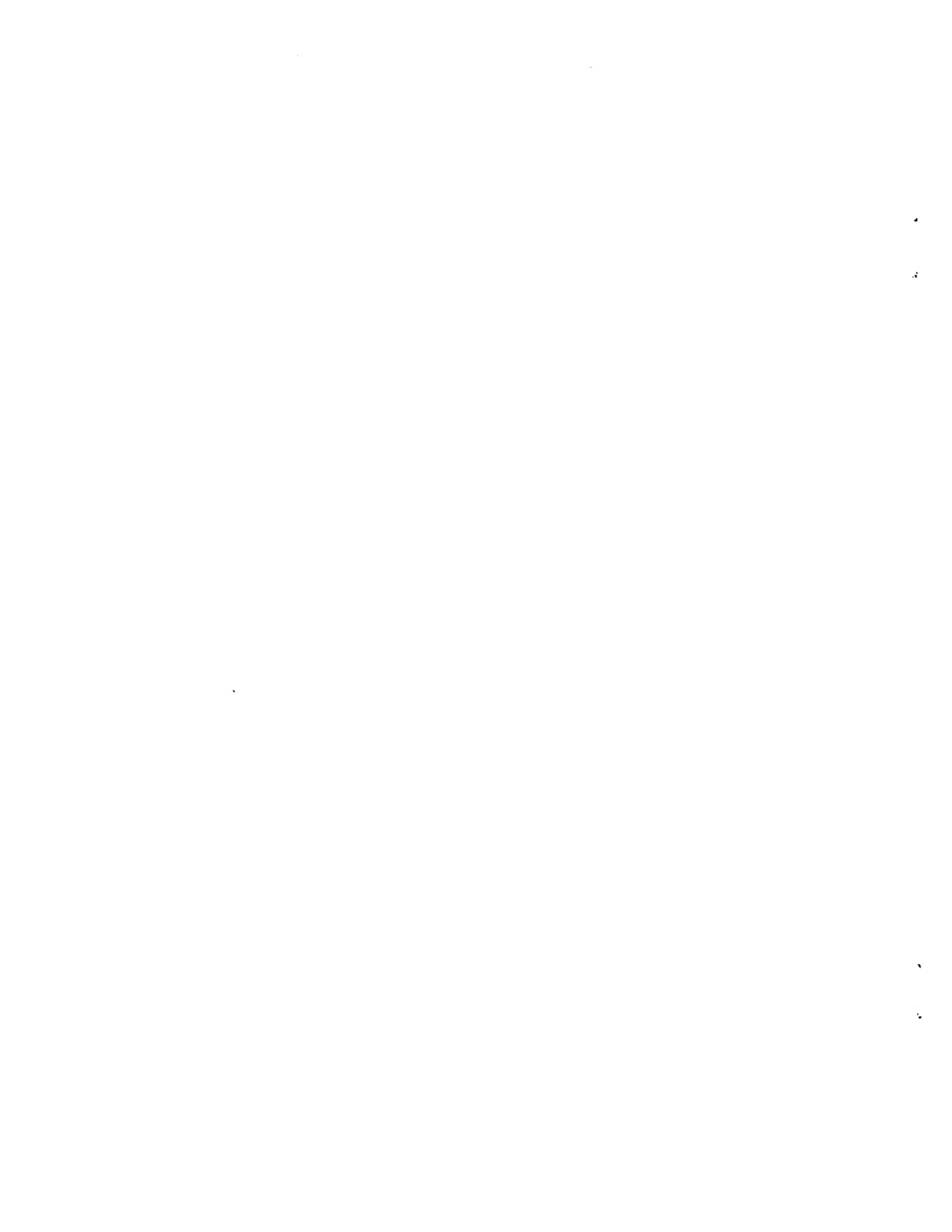


図 15

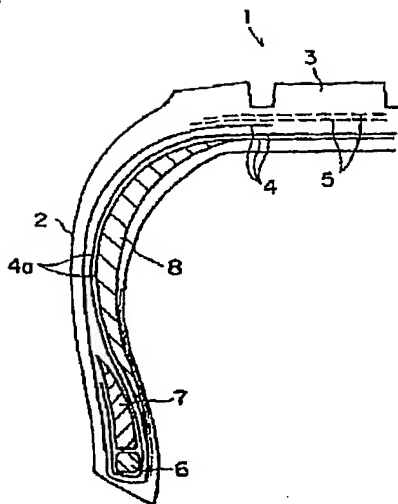
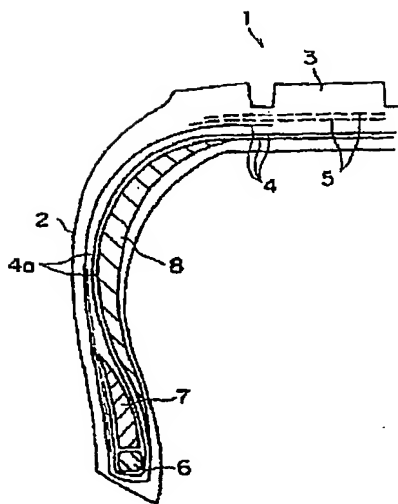


図 16





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B60C17/00, 1/00, C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B60C17/00, 15/00, 15/06, 13/00, 1/00, C08L9/00, 21/00, C08C19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 963863 A2 (Bridgestone Corporation), 15 December, 1999 (15.12.99), Full text & JP 2000-63573 Full text	1, 2, 37-40
Y	US 5158627 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 27 October, 1992 (27.10.92), Full text & JP 4-59403 A Full text	1, 2, 37-40
Y	JP 11-302458 A (Bridgestone Corporation), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none)	1, 2, 37-40
Y	EP 456437 A2 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 13 November, 1991 (13.11.91), Claims; pages 5L1 to L15 & JP 4-15111 A Claims; page 4, lower left column to lower right column	3-9, 30-40

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 September, 2001 (21.09.01)Date of mailing of the international search report
02 October, 2001 (02.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 798339 A2 (Bridgestone Corporation), 01 October, 1997 (01.10.97), Claims & JP 9-316132 A Claims	3-9,30-40
PY	EP 1038697 A1 (The Goodyear Tire & Rubber Company), 27 September, 2000 (27.09.00), Claims; Par. Nos. [0041], [0022] & JP 2000-289415 A Claims; Par. Nos. [0039], [0020]	3-9,30-40
Y	WO 98/54008 A (The Goodyear Tire & Rubber Company), 03 December, 1998 (03.12.98), Claims & US 5871600 A Claims	38-40
X A	EP 988999 A2 (The Goodyear Tire & Rubber Company), 29 March, 2000 (29.03.00), Claims & JP 2000-103207 A Claims	22,23 24
A	EP 341496 A2 (Sumitomo Chemical Company), 15 November, 1989 (15.11.89), Claims & JP 1-284503 A Claims	3-21,30-40
A	JP 60-72941 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 April, 1985 (25.04.85), Claims (Family: none)	3-21,30-40
A	JP 10-218920 A (Bridgestone Corporation), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims (Family: none)	3-21,30-40
A	JP 7-238187 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 September, 1995 (12.09.95), Claims (Family: none)	3-21,30-40
A	US 4193437 A (The B.F. Goodrich Company), 18 March, 1980 (18.03.80), Full text & JP 54-53405 A Full text & GB 2004286 A	1-40

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B60C17/00, 1/00
C08L21/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B60C17/00, 15/00, 15/06, 13/00, 1/00
C08L9/00, 21/00
C08C19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 963863 A2 (BRIDGESTONE CORPORATION) 15. 12 月. 1999 (15. 12. 99) 全文献 & JP 2000- 63573, 全文献	1, 2, 37 -40
Y	US 5158627 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER Co., Ltd.) 2 7. 10月. 1992 (27. 10. 92) 全文献 & JP 4-59403 A, 全文献	1, 2, 37 -40
Y	JP 11-302458 A (株式会社ブリヂストン) 2. 11 月. 1999 (02. 11. 99) 全文献 (ファミリーなし)	1, 2, 37 -40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 01

国際調査報告の発送日

02.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野村 康秀

4F

7365

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 456437 A2 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, Ltd.) 1 3. 11月. 1991 (13. 11. 91) Claims, P.5L1-L15 & JP 4-15111 A, 特許請求の範囲, 第4頁左下-右下 欄	3-9, 30 -40
Y	EP 798339 A2 (BRIDGESTONE CORPORATION) 1. 10 月. 1997 (01. 10. 97) Claims & JP 9-316 132 A, 特許請求の範囲	3-9, 30 -40
PY	EP 1038697 A1 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPAN Y) 27. 9月. 2000 (27. 09. 00) Claims, 【004 1】, 【0022】 & JP 2000-289415 A, 特許請求 の範囲, 【0039】, 【0020】	3-9, 30 -40
Y	WO 98/54008 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPAN Y) 3. 12月. 1998 (03. 12. 98) Claims & US 5871600 A, Claims	38-40
X A	EP 988999 A2 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 29. 3月. 2000 (29. 03. 00) Claims & JP 2 000-103207 A, 特許請求の範囲	22, 23 24
A	EP 341496 A2 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY) 15. 1 1月. 1989 (15. 11. 89) Claims & JP 1-28 4503 A, 特許請求の範囲	3-21, 3 0-40
A	JP 60-72941 A (日本合成ゴム株式会社) 25. 4月. 1985 (25. 04. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	3-21, 3 0-40
A	JP 10-218920 A (株式会社ブリヂストン) 18. 8 月. 1998 (18. 08. 98), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	3-21, 3 0-40
A	JP 7-238187 A (旭化成工業株式会社) 12. 9月. 1 995 (12. 09. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-21, 3 0-40
A	US 4193437 A (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 18. 3 月. 1980 (18. 03. 80) 全文献 & JP 54-53 405 A, 全文献 & GB 2004286 A	1-40